Ueber die Löslichkeitsbeeinflussung in gemischten Lösungsmitteln

---

Inaugural-Dissertation,

die

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der Doktorwürde

Sonnabend, den 14. März 1908, Mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Hans Gerhard Anders.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Bruno Mylius,**
Herr cand. phil. **Alfred Bulla.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1908.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1905 bis Juli 1907 im chemischen Institute der Kgl. Universität Breslau ausgeführt.

Herr Prof. Dr. W. Herz

regte mich zu meiner Arbeit an und unterstützte mich bei ihrer Ausführung aufs freundlichste. Jederzeit durfte ich mich allseitiger wissenschaftlicher Förderung sowie eines liebenswürdigen persönlichen Interesses von seiner Seite erfreuen. Ich bleibe ihm daher in stetem aufrichtigen Danke verbunden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, auch dem Direktor des chem. Instituts, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Ladenburg

für sein mir in reichem Masse erwiesenes Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Auch meinen übrigen Herren Lehrern, vor allem Herrn

Prof. Dr. C. Hintze,

sowie den Herren

Prof. Dr. R. Abegg,

Priv.-Dozent Dr. O. Sackur

und

Dr. G. Baumann

bleibe ich herzlich dankbar für reiche wissenschaftliche Anregung und stetes freundliches Interesse und Wohlwollen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548224_0099

Litteratur-Verzeichnis.

I. Zitierte Arbeiten:

1) Bodländer, Zeitschrift für phys. Chem. 7, 308. (1891).
2) Schiff, Lieb. Ann. 118, 362. (1861).
3) Géradin, Ann. f. Chem. Phys. (4) 5, 129. (1865).
4) Scheibler, Ber. d. dtsch. chem. Gesellsch. 5, 343. 1872.
5) Hollemann und Antusch, Rec. trav. chim. P. B. 13, 277 (1894).
6) Herz und Knoch, Zeitschr. f. anorg. Ch. 41, 315; 45, 262; 46, 193.
7) Lobry de Bruyn, Ztschr. f. ph. Ch. 10, 782. (1894).
8) Bancroft, und Schüler. Journ. of phys. ch. 1, 34; 155; 301; 718. (1896).
9) Mac Intosh, Journ. of phys. ch. 7, 350. (1903).
10) Strömholm, Z. f. phys. Ch. 44, 63; 721. (1903).
11) Van Laar, Z. f. ph. Ch. 31, 12. (1891).
12) Poiseuille, Ann. Ph. Ch. 7, 50. (1843). Pogg. Ann. 58, 424.
13) Beckmann und Stock, Z. f. ph. Ch. 17, 300.
14) Völlmer, Diss. Halle 1892.
15) Cohen, Z. f. ph. Ch. 25, 1.
16) Beck und Ebbinghaus, Z. f. ph. Ch. 58, 4. (1907).
17) Herz und Anders, Z. f. anorg. Ch. 52, 164. (1907).
18) Menschutkin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 9. (1907).
19) Mac Intosh, Journ. phys. ch. 1, 298. (1896).
20) Timofejew, C. R. 12, 1224. (1891).
21) Sherill, Z. f. ph. Ch. 43, 735, Z. f. Elektrochem. 9, 550.
22) Morse, Z. f. ph. Chem. 41, 734.
23) Foote, Amer. Chem. Journ. 30, 341.
24) Jones und Schüler, Z. f. ph. Chem. 57, 193; 257.
25) Arrhenius, Z. f. phys. Chem. 1, 285.
26) Abegg, Z. f. phys. Chem. 11, 251.
27) Bose, Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 585. (1907).
28) Walden, „ „ „ „ 55, 207. (1906).

II. Weitere Arbeiten über Löslichkeiten in gemischten Lösungsmitteln.

Traube und Neuberg, Z. f. ph. Chem. 1, 509. (1887).
Wenger, Z. f. ph. Chem. 32, 616.
Roelofsen, Z f. ph. Ch. 34, 100.
Arrhenius, „ „ „ „ 31, 226.
L. Bruner, „ „ „ „ 26, 145.
H. Schiff, „ „ „ „ 23, 355.
Boedtker, „ „ „ „ 22, 511.
Rothmund und Wilsmore, Z. f. ph. Ch. 40, 611.
Skirrow, Z. f. ph. Ch. 41, 139.
Hoffmann und Langbeck, Z. f. ph. Ch. 51, 385.
Christoff, Z. f. ph. Ch. 53, 321.
Dukelsky, Z. f. anorg. Ch. 53, 327. (1907).
Strömholm, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. Bd. II, No. 7 Upsala (05).
Pleuss, Diss. Erlangen 1902.
Fleckenstein, Diss. Erlangen 1904.
P. Mueller, Diss. Breslau 1905. Z. f. ph. Ch. 57, 513.
A. H. W. Aten, Z. f. ph. Ch. 54, 121.

Einführung.

Noch immer hat das Studium der Lösungen, dem die wissenschaftliche Chemie nun bereits seit Jahrzehnten ihr Augenmass in besonderem Masse zuwendet, nichts von seinem hohen Interesse eingebüsst. Denn wenn auch unsere Erkenntnis in diesen Dingen, vor allem durch van't Hoffs Ausdehnung der Gasgesetze auf verdünnte Lösungen, durch die elektrolysische Dissoziationstheorie von Svante Arrhenius und ihren weiteren Ausbau, nicht zuletzt auch durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der Gibbsschen Phasenregel in glänzender Weise gefördert und grosse Gebiete durch verhältnismässig wenige und einfache Gesetze zusammengefasst und aufgeklärt worden sind, so können wir doch nicht sagen, dass wir damit die Eigenschaften und Zustände flüssiger homogener Systeme in allen ihren Erscheinungsformen zu deuten vermöchten. Namentlich über die in konzentrierteren Lösungen auftretenden Gesetzmässigkeiten sind wir noch sehr wenig unterrichtet. Auch die ungeheure Mannigfaltigkeit der gegenseitigen Löslichkeit chemischer Individuen in ihrer Abhängigkeit von der Natur der inbetracht kommenden Stoffe ist nur in geringem Masse aufgeklärt. Ein besonders lebhaftes Interesse widmen deshalb sowohl auf dem Gebiete der chemischen Kinetik, wie auf dem der statischen Gleichgewichte gerade heutzutage wieder die Forscher dem Einflusse des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit sowohl, wie auf den Gleichgewichtszustand chemischer Reaktionen. Eine glänzende Uebersicht über die geschichtliche Entwickelung der Studien in dieser

Richtung hat erst jüngst Walden in einem vor der Breslauer chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage gegeben. Die vorliegende Arbeit hat Untersuchungen über die vollständigen Gleichgewichte zwischen gemischten Lösungsmitteln und einem im Ueberschusse vorhandenen festen Stoffe zum Gegenstande; sie behandelt also heterogene Systeme.

Bekanntlich ist der Zustand eines jeden Systemes im allgemeinen durch drei veränderliche Grössen bestimmt: Temperatur, Druck (bezw. Volumen) und Zusammensetzung. Inbezug auf das Gleichgewicht zwischen ihnen ist auf dem Gebiete der Lösungen am frühesten wohl der meist sehr bedeutende Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung studiert und in zahlreichen sogen. „Löslichkeitskurven“ zur Anschauung gebracht worden. Unter „Löslichkeit“ versteht man die Fähigkeit eines Stoffes, sich von einem andern aufnehmen zu lassen, sich mit ihm zu einer homogenen Phase zu vereinigen; im besonderen Sinne bezeichnet man mit dem Ausdrucke zugleich den Grad, bis zu dem dies unter bestimmten Umständen bestenfalls und dauernd geschieht, wenn nämlich der aufzulösende Stoff im Ueberflusse vorhanden ist, m. a. W. seine Sättigungskonzentration in dem andern Körper, dem „Lösungsmittel“. Sie wird in verschiedener Weise durch Verhältniszahlen wiedergegeben, die sich auf eine gewisse Menge der entstandenen „Lösung“ und die darin enthaltenen Mengen des „gelösten Stoffes“ und des „Lösungsmittels“ beziehen. Ueber die bei der Zusammensetzung solcher Systeme auftretenden Volumveränderungen sind nur wenig Studien angestellt. Die Wirkung wechselnden Druckes fernerhin bleibt, ausser bei Gasen, für die meisten Lösungen von untergeordneter Bedeutung. Dagegen hat man in ausgedehntem Masse den Unterschied in der Zusammensetzung von Lösungen bei gleichen Temperaturen, gleichen Drucken und gleichen Volumen, jedoch unter Aenderung oder vielmehr Substitution entweder des gelösten Stoffes oder des Lösungsmittels untersucht. Dabei hat man besonders die Vertreter homologer Stoffreihen, ähnlicher Salztypen u. s. w. mit einander verglichen und mancherlei

Gesetzmässigkeiten aus den Ergebnissen abzuleiten gesucht. Man hat die Kenntnis über diese Verhältnisse auch in der Weise vertieft, dass man nicht bloss von Stoff zu Stoff ging, sondern ein und denselben Körper in polymorphen Formen, in verschiedenen Hydraten oder anderen Molekularverbindungen, weiterhin in verschiedenen Aggregatszuständen, ja schliesslich selbst in verschiedenen Korngrössen untersuchte.

Eine grosse Klasse von Löslichkeitsstudien beschäftigt sich aber mit der Beeinflussung, die ein System, das zunächst nur aus einem Lösungsmittel und einem gelösten Stoffe besteht, durch Hinzutun eines „indifferenten“ dritten Stoffes erfährt. Indem man die neue Komponente in schrittweise gesteigerter Menge einführt, kann man, wie Nernst sich ausdrückt, die „Geschichte“ des (neu entstehenden) Systemes verfolgen. Hierbei wird praktisch für gewöhnlich vor allem dahin unterschieden, ob durch das Hinzutun des neuen Stoffes eine neue Phase entsteht oder nicht. Theoretisch sind jedoch die Fälle insofern nicht zu trennen, als beiden dieselbe Erscheinung zu Grunde liegt, nämlich die Veränderung des lösenden Mediums, und zwar gleichgültig, ob der neue Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist. Der verschiedene Enderfolg bedeutet nur einen graduellen Unterschied: die neue Phase tritt auf, wenn entweder der neue Stoff in grösserer Menge zugeführt wird, als eine der beiden Komponenten des ursprüglichen Systemes aufzunehmen vermag, oder wenn die bisher als Lösungsmittel fungierende Komponente durch das Hinzutreten des zweiten zu lösenden Stoffes gezwungen wird, den ersten mehr oder weniger aus ihrer Phase zu entlassen; das aber hängt wieder in erster Linie von der Natur der in betracht kommenden Stoffe ab. In bezug auf den Gleichgewichtszustand ist es natürlich unwesentlich, auf welchem Wege man dazu gelangt ist.

Folgende Ueberlegungen mögen die Verhältnisse veranschaulichen; die drei Phasenarten fest, flüssig, gasförmig sollen durch die Zeichen o, — und · angedeutet werden. Dann lassen sich sämtliche Fälle einfacher gegenseitiger

Löslichkeit zweier Stoffe — von der wir ja ausgehen wollen —, also von (heterogenen) Systemen, bestehend aus einer gesättigten Lösung und den im Ueberschusse vorhandenen gelösten Stoffe, durch 5 Kombinationen wiedergeben.

Den allereinfachsten Fall der Löslichkeit zweier Stoffe ineinander würde das System gasförmig — gasförmig bilden. Dies ist jedoch augenscheinlich nicht heterogen, sondern bleibt durch alle Konzentrationsverhältnisse hindurch einphasig, da alle Gase unbegrenzt in einander löslich sind. Demnach kann es — soweit nur die beiden Stoffe unter den übrigen gegebenen Bedingungen als Gase bestandsfähig sind — überhaupt keine „gesättigten Lösungen" ergeben und fällt deshalb aus der Betrachtung fert.

Flüssige oder feste Phasen für sich allein gibt es im allgemeinen nicht; stets sind sie mit einer Gasphase verbunden. Die nächst einfachsten Löslichkeitssysteme können also nur zweiphasig sein und zwar:

1) o˘ fest-gasförmig und 2) ⌣ flüssig-gasförmig. Sie stellen den Gleichgewichtszustand einer Gasphase mit einer fremden festen oder flüssigen Phase vor, können also zunächst einmal bedeutenden:

I) Die Löslichkeit eines Gases in einem festen oder flüssigen Stoffe.

Nun kann man aber die obigen beiden Typen auch so deuten, dass bereits in der festen oder flüssigen Phase 2 Stoffe vorhanden sind, deren gemeinsamer Dampf den Gasraum erfüllt. Wir erinnern uns hierbei daran, dass es auch feste Stoffe gibt, die unbegrenzt in anderen festen Stoffen löslich sind (z. B. bei Mischkristallen) und flüssige, die unbegrenzt in anderen flüssigen Stoffen löslich sind (z. B. Alkohol und Wasser). Solche Körper würden sich also in dieser Beziehung wie zwei Gase verhalten: sie würden — für gewöhnlich — nicht imstande sein, nebeneinander in selbständigen Phasen zu bestehen, könnten also ebenfalls keine „gesättigten" Lösungen mit einander bilden. Dennoch dürfen sie für die Kennzeichnung der verschiedenen Löslichkeitsstudien nicht etwa auch vernachlässigt werden; denn es

ist zu berücksichtigen, dass jene Eigenschaft für feste und flüssige Körper nur bis zu einem gewissen Grade zu recht besteht, dass Umstände eintreten können, die die beiden Stoffe veranlassen, sich wieder in zwei selbständige Phasen zu trennen („Schichtbildung“, vgl. Ostwalds Lehrbuch II,2, 1158 ff.). Bis zu einem gewissen Betrage aber sind alle festen und flüssigen Stoffe in einander löslich, und zwischen den für gewöhnlich unbeschränkt in einander löslichen und den scheinbar ganz unlöslichen gibt es keine scharfe Grenze, sondern einen kontinuierlichen Uebergang.

Wir erhalten also, wenn wir die so entstehenden „Doppel“-phasen durch nebeneinander gesetzte Zeichen darstellen, noch zwei weitere zweiphasige „Löslichkeitstypen“:

1a) o˘o fest, fest-gasf., und 2a) —˘— flüssig, fl.-gasf.; sie bedeuten:

II. Das Gleichgewicht zweier unbeschränkt miteinander mischbarer fester oder flüssiger Stoffe mit ihrem Dampfe.

Handelt es sich dagegen um zwei nicht unbegrenzt in einander lösliche Stoffe, so tritt nun in dem aus zwei Komponenten gebildeten Systeme eine weitere Phase auf (die naturgemäss nur fest oder flüssig sein kann), und es ergeben sich drei weitere einfachste Typen:

3) $\overset{\smile}{\underset{\circ}{\circ}}$ fest-fest-gasformig.

4) $\overset{\smile}{\underline{\circ}}$ fest-flüssig-gasförmig.

5) $\overset{\smile}{\underline{\underline{\ }}}$ flüssig-flüssig-gasförmig.

sie bedeuten:

III. Die gegenseitige Löslichkeit zweier nicht unbegrenzt mischbarer fester (3) oder zweier ebensolcher flüssiger (5) Stoffe (bei gleichzeitigem Gleichgewichte ihrer Dampfdrucke in der stets vorhandenen Gasphase); ferner den wichtigsten, weil häufigsten Fall einfacher Löslichkeit:

IV. Das Gleichgewicht der gesättigten Lösung eines festen und im Ueberschusse, als „Bodenkörper“, vorhandenen Stoffes (4) mit diesem und mit ihrem Dampfdrucke.

Diese fünf oder sieben Typen stellen also sämtliche (einfacheren) Fälle der Löslichkeit zweier Stoffe in einander d. i. des Gleichgewichtes zwischen ihnen selbst und mit dem Gasraume, dar. Sie sollten nun durch Einführung einer dritten Komponente kompliziert werden, und es wurde bereits oben darauf hingewiesen, dass sich die Beeinflussung des ursprünglichen Systemes dabei am deutlichsten bei dem Punkte kennzeichnen wird, wo es unter Entstehen einer neuen Phase zerstört und in ein höheres übergeführt wird.

Beginnen wir wieder mit dem Falle, wo der neue Stoff ein Gas ist, und führen wir dies in die oben durch die Fälle I—IV gekennzeichneten Systeme ein; hier wird sich eine Löslichkeitsbeeinflussung nur entsprechend dem Daltonschen Gesetze, d. h. in Rücksicht auf den verminderten Partialdruck des bereits vorhandenen Gases einstellen, freilich nur solange, als nicht besondere neue Komplikationen hinzukommen, vor allem die Erscheinung der elektrolytischen Dissociation.

Als erste Schemata für neue Gleichgewichte aus drei Komponenten gewinnen wir demnach aus I:

1) ˘o˘ fest — gasf., gasf. und

2) ˘—˘ flssg. — gasf., gasf.

m. a. W.:

A. Die Löslichkeit zweier Gase in einem gemeinsamen Lösungsmittel.

Weiterhin ergeben sich durch Einführung eines gasförmigen dritten Stoffes aus II:

3) oo˘ fest, fest — gasförmig und

4) — —˘ flüssig, flüssig — gasförmig

und als Bedeutung:

B. Die Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittelgemenge.

Ferner aus III:

5) $\overset{\circ}{\circ}$˘ fest — fest — gasförmig

6) =˘ flüssig — flüssig — gasförmig

d. i. der besondere Fall, wo die beiden Lösungsmittel nicht weiter mit einander mischbar sind:

C. Verteilung eines Gases zwischen zwei feste oder zwei flüssige Phasen.

Schliesslich aus IV:

7) $\underline{\underline{\circ}}^{\circ}$ fest — flüssig — gasförmig.

D. Beeinflussung der Löslichkeit eines festen Körpers durch ein fremdes Gas.

Nun betrachten wir die Fälle der Einführung fester oder flüssiger Stoffe als dritter Komponenten. Da die weitaus meisten festen und flüssigen Körper keine „unendliche“ gegenseitige Löslichkeit besitzen, so werden sie stets neue Phasen liefern, wenn sie im Ueberschusse in das System eingeführt werden. Wir haben aber oftmals gar kein besonderes Interesse daran, durch ein solches Vorgehen das ursprüngliche System gänzlich unmöglich zu machen und in ein viel komplizierteres, womöglich vierphasiges überzuführen; denn die Analyse dieses neuen Gleichgewichtes würde uns ja nur den Zustand des neuen Systemes so zu sagen in seiner geschichtlichen Vollendung darstellen, über die hinaus es eine weitere Veränderung zunächst nicht mehr gibt. Hingegen wünschten wir, von unserem ursprünglichen Systeme ausgehend, es viel differenzierter schrittweise in seinem „Werden“ zu verfolgen; m. a. W.: uns interessieren weniger die nackten Tatsachen der Löslichkeit, aus denen wir erfahrungsgemäss nur wenig theoretisch Förderndes abzuleiten imstande sind, als vielmehr die Gesetzmässigkeiten der sogenannten „Löslichkeitsbeeinflussungen“. Diese werden wir besser zu erkennen vermögen, wenn wir den neuen Stoff zunächst nur in solcher Menge in das Ausgangssystem einführen, dass er sich in einer der bereits vorhandenen Phasen noch völlig aufzulösen vermag, das System also in seinem Charakter, seiner Phasenzahl, nicht verändert. Jene Menge werden wir dann allerdings stetig steigern, bis schliesslich die begrenzte Löslichkeit des Stoffes die völlige Umwandlung des Systems herbeiführt. Es ist leicht ersichtlich, dass uns durch die erwähnten festen oder flüssigen Körper mit anscheinend unbegrenzter gegenseitiger Löslichkeit eine besonders weitgehende

Möglichkeit solcher schrittweise vorzunehmenden Veränderung von Systemen dargeboten wird. Bei ihnen können in der Tat, von einem der beiden Stoffe angefangen bis zu seinem vollständigen Ersatze durch den anderen, alle nur denkbaren gegenseitigen Konzentrationsverhältnisse in dem betreffenden Systeme realisiert werden. Im übrigen unterscheiden sich diese Stoffe theoretisch nur durch diese Eigenart von jenen anderen, die, nur teilweise mit einander mischbar, ein mehr oder weniger grosses Konzentrationsgebiet durch Bildung selbständiger Phasen der Verwirklichung entziehen. Ist doch die Grenze zwischen beiden Klassen von Stoffpaaren keine scharfe, da oftmals auch zwei für gewöhnlich unbeschränkt in einander lösliche Stoffe unter dem Einflusse einer durch die Temperatur oder die Auflösung fremder Stoffe hervorgerufenen Veränderung zu zwei selbständigen Phasen auseinander treten (Entmischung, vgl. oben).

Der Eintritt eines festen oder flüssigen dritten Stoffes liefert zunächst aus I drei neue Typen:

8) o˘o fest — gasförmig — fest
9) —˘o flüssig — gasförmig — fest
10) —˘— flüssig — gasförmig — flüssig.

(Das neu Hinzukommende ist zum Zeichen dafür, dass es nicht sogleich eine neue Phase bilden soll, wiederum zur Seite geschrieben.) Die Schemata bedeuten:

E. Die Beeinflussung des Dampfdruckes der Lösung eines Gases in einem festen (8) oder flüssigen (9,10) Stoffe durch Zusatz eines dritten festen (8,9) oder flüssigen (10) Stoffes (sogen. Aussalzung von Gasen). Oder auch:

Die Löslichkeit eines Gases in einer festen (8) oder flüssigen (9) Lösung, sowie in einem flüssigen Lösungsmittelgemenge (10).

Analog liefern die Fälle II—IV eine Anzahl neuer Typen, von denen aber einige lediglich theoretisches Interesse haben und z. T. wohl noch nicht realisiert worden sind. Uebrigens ist auch das theoretische Interesse an ihnen teilweise gering, vor allem, wenn mit dem Auftreten einer neuen Phase die Beeinflussung ganz aufhört (vgl. Ostwald

II, 2,1024 Kap. 49). Es seien aber folgende Schemata als besonders wichtig hervorgehoben:

11) $\overset{\circ}{\circ}\breve{\circ}$ 12) $\underline{\circ}\breve{\circ}$ 13) $=\breve{\circ}$ 14) $\circ\breve{\circ}$ —

Die Fälle, die ihnen zu Grunde liegen, sind:

F. Die Beeinflussung der gegenseitigen Löslichkeit zweier fester (11) oder zweier flüssiger (13) Körper durch Zusatz eines dritten festen (11,13) oder flüssigen Stoffes. Besonders (13) gibt den sogen. „Verteilungssatz“ wieder.

G. Die Löslichkeitsbeeinflussung eines festen Körpers durch Zusatz eines anderen festen (12) oder flüssigen (14) Körpers zur Lösung.

In Bezug auf den einen, sehr wichtigen Fall (12) sind, namentlich durch Nernst, für Elektrolyte allgemeine und gut bestätigte Gesetzmässigkeiten aufgedeckt worden, die auf der Zurückdrängung der Löslichkeit von Salzen durch Elektrolyte mit gleichen Ionen beruhen. Ein anderer Fall betrifft die Löslichkeit fester Stoffe in flüssigen Lösungsmittelgemengen; für ihn soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern. Soweit es sich um eigene Versuche handelt, hat sie im wesentlicuen die Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung von Quecksilber- und von Kaliumhaloidsalzen sowie vom Quecksilbercyanid in Gemischen von Wasser mit Methyl- und Aethylalkohol und mit Aethylacetat zum Gegenstande.

Die geschichtliche Entwicklung des Studiums der Löslichkeitsbeeinflussungen ist schon des öfteren mehr oder weniger ausführlich dargestellt worden. Die bisherigen Ergebnisse hat zudem neuerdings Rothmund im 7. Bande des „Handbuchs für angewandte physikalische Chemie“ (herausgegeben von Bredig, Leipzig 1907) systematisch zusammengestetlt. Ich will hier daher nur darauf hinweisen, dass inbezug auf die Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung in flüssigen Lösungsmittelgemischen zweifellos Bodländers Arbeit (1) den Ausgangspunkt systematischen Studiums in neuerer Zeit darstellt. Zwar lagen bereits aus den sechziger Jahren zwei umfangreiche Arbeiten von Schiff (2) und von Gérardin (3) vor, die jedoch im

wesentlichen nur eine Fülle von Löslichkeitsangaben brachten; Gérardin fand noch, dass Salzlösungen in wässrigem Alkohole in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dieselben Kurven aufweisen, wie in reinem Wasser. Später hatte noch Scheibler (4) die Abnahme der Löslichkeit von Rohrzucker in Wasser durch Zusatz von Alkohol untersucht; aber erst Bodländer erkannte aus seinen Zahlen richtig, dass das Wasser in solchen Gemischen seine spezifische Lösefähigkeit für den Rohrzucker einbüsse, und zwar um so stärker, je mehr Alkohol man hinzufügt. Allerdings betrachtete er bei seinen eigenen Untersuchungen über Löslichkeiten in Alkohol-Wasser-Gemischen den Alkohol nicht als ein zweites Lösungsmittel — da seine Salze sämtlich „unlöslich" darin waren —, sondern lediglich als „indifferenten" Zusatz zum ursprünglichen Lösungsmittel Wasser, in Anlehnung oder vielmehr in beabsichtigtem Gegensatze zu Nernsts oben erwähnten Studien über den Einfluss gleichioniger Zusätze zu Lösungen von Salzen. Bodländer wurde durch seine Berechnungen über Scheiblers und seine eigenen Versuche zur Aufstellung der Regel veranlasst, dass in solchen Systemen lediglich die Verdünnung des Lösungsmittels Wasser durch den indifferenten Stoff Alkohol für die Aenderung der Löslichkeit von Stoffen in dem Gemenge massgebend und infolgedessen der Ausdruck $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ konstant sei, wo W und S die in gleichen Volumen der Lösungen enthaltenen Mengen von Wasser und gelöstem Salze bedeuten. Allein weder er selbst, noch andere Forscher nach ihm konnten diese Regel zur Zufriedenheit als bestätigt erweisen. Versucht wurde es von Hollemann und Antusch (5) und von Herz und Knoch (6). Von anderen Autoren auf diesem Gebiete nenne ich hier noch Lobry de Bruyn (7), Bancroft und seine Schüler (8), Mac Intosh (9) und Strömholm (10). Die übrigen aus der Literatur gesammelten Arbeiten sind am Schlusse meiner Arbeit zusammengestellt.

Die Untersuchungen wurden anfangs in der Absicht unternommen, zu prüfen, ob ein von Knoch (6) in Anlehnung an das Massenwirkungsgesetz aufgestellter und für seine Bestimmungen berechneter Ausdruck, gegebenenfalls in geeigneter Umformung, es gestatten würde, die Aenderung von Löslichkeiten in gemischten Lösungsmitteln durch eine konstante Grösse auszudrücken. Darauf bezügliche Berechnungen führten jedoch in keinem Falle zu irgend welchem befriedigenden Resultate. Von Bancroft und seinen Schülern (8) war ebenfalls versucht worden, das „Gleichgewicht zweier mit einander nicht mischbarer Stoffe in einem gemeinsamen Lösungsmittel", insbesondere die Ausfällung von Salzen aus der gesättigten wässrigen Lösung durch steigende Mengen von Alkohol, in Formeln wiederzugeben. Da jedoch zu diesem Zwecke eine unverhältnismässig grosse Zahl von Konstanten eingeführt wurde, so waren die Resultate ebenfalls wenig geeignet, die Verhältnisse einfach und anschaulich darzustellen.

Mir schien es deshalb geraten, zunächst einmal rein rechnerisch festzustellen, wie sich das Lösevermögen von Lösungsmittelgemengen im Vergleiche zu dem seiner Komponenten verhält, d. h., zu berechnen, wieviel mehr oder weniger eine bestimmte Menge des Gemisches von einem dritten Stoffe aufzunehmen vermag, als die im Gemische enthaltenen Gewichtsmengen der Bestandteile für sich allein und zusammengenommen lösen würden, m. a. W. noch: Die Abweichung der tatsächlich gefundenen Löslichkeit von der additiv berechneten.

In den weitaus meisten Fällen handelt es sich dabei um eine Erniedrigung der Löslichkeit, wie aus der bisher am häufigsten studierten Ausfällung von Salzen aus wässrigen Lösungen durch Alkoholzusatz allbekannt ist. Da beim Vermischen von Alkoholen mit Wasser eine starke Kontraktion stattfindet, so hat es geradezu den Anschein, als ob durch das blosse dichtere Zusammenrücken der Flüssigkeitsmolekeln (van Laar 11) dem gelösten Stoffe gewissermassen der Platz genommen und er dadurch aus der Lösung

hinausgedrängt würde. Die durch Reibungs- und Dissoziationsbestimmungen gut begründete Anschauung, dass die beiden bekanntlich stark assoziierten Flüssigkeiten Alkohol und Wasser beim Vermischen auf einander dissoziierend einwirken, macht obige Annahme noch einleuchtender, wenn man bedenkt, dass nunmehr in einem gleichen Volumen mehr Moleküle mit kleineren Zwischenräumen vorhanden sind (van Laar a. a. O.). Diese rein physikalische Deutung des Vorganges, die offenbar jeden eigentlich chemischen Einfluss ebenso ausschliesst, wie die Anschauung, aus der heraus Bodländer seine Formel aufstellte, würde in der Tat ausreichen, wenn die Löslichkeitserniederung, wie es vielfach zwar der Fall ist, stets völlig parallel mit der Kontraktion des Lösungsmittels verliefe, also immer bei ein- und derselben mittleren Konzentration das Maximum erreichte. Wenn sich aber in anderen Fällen eine weitere Zunahme der Erniedrigung, wieder in anderen dagegen ein Minimum und sogar eine Umkehr in das Gegenteil, eine Erhöhung der Löslichkeit, herausstellt — wie ich das durch meine Versuche mit Beispielen belegen werde —, so wird man sich gezwungen sehen, weitere Annahmen zur Erklärung der Erscheinungen zu machen und namentlich eine mehr oder weniger starke chemische Beeinflussung in Betracht zu ziehen. In erster Linie ist dabei, wenn besondere chemische Reaktionen bei den verwendeten Stoffen unwahrscheinlich sind, an molekulare Anlagerungen eines oder des anderen Lösungsmittels an den gelösten Stoff zu denken, wodurch wieder Aenderungen in der molekularen Verfassung der Lösung hervorgerufen werden müssen. Um solche nachzuweisen oder wenigstens noch wahrscheinlicher zu machen, sind chemische Eingriffe im allgemeinen wenig geeignet, weil sie zu grob wirken und jene verhältnismässig unbeständigen Verbindungen wieder zerstören würden in dem Augenblicke, wo man sie zu fassen sucht. Die gegebenen Hilfsmittel sind hier die physikalischen Methoden der osmotischen Molekelzählung, der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, der Potentialmessung, der inneren Reibung

u. s. w. Letztere habe ich bei allen untersuchten Lösungen herangezogen, da sie in engster Beziehung zu der Kontraktion in Flüssigkeitsgemischen steht (Poiseuille 12), und es daher interessant erschien, den Verlauf ihrer Aenderung bei wechselnden Konzentrationen der lösenden Komponenten mit jener der Löslichkeitsbeeinflussung zu vergleichen.

Ausführung der Versuche.

Zur Untersuchung gelangten zunächst

Quecksilbersalze

und zwar die Halogenide und das Cyanid. Sie waren als reinste Produkte von Kahlbaum bezogen und kamen so zur Verwendung, mit Ausnahme des Bromides, das ich mir selbst teils aus den Elementen, teils aus $Hg(NO_3)_2$ und KBr darstellte; ich krystallisierte es aus heissem Alkohole um und wusch es mit Alkohol und Aether. Das Jodid war rot. Zuerst untersuchte ich Lösungen in Gemischen von Wasser mit Aethyl-, später mit Methylalkohol, ferner auch mit Aethylacetat. Sie wurden in bekannter Weise im Thermostaten bei genau 25° C unter Zuhilfenahme eines Heissluftmotors bis zur völligen Sättigung geschüttelt. Namentlich für die methylalkoholischen Lösungen verwandte ich sorgfältig eingeschliffene, sehr dicht schliessende und schmale Schüttelflaschen von 40—50 und mehr ccm Fassung; durch Paragummi, der über die Stöpsel gespannt und durch starken Baumwollfaden mittelst Feuerwerkerknotens festgeschnürt wurde, schützte ich sie vorteilhaft gegen das Eindringen von Feuchtigkeit. Das Absitzen kleinster suspendierter Salzteilchen nahm stets, abgesehen vom Cyanid, das sehr bald wasserhelle Lösungen ergab, äusserst lange Zeit in Anspruch, besonders beim Jodid und Bromid, die in den mittleren Alkoholkonzentrationen überhaupt nicht völlig klar wurden, sondern mehr oder weniger stark opaleszierten. Beim Jodid ergab sich aber jedenfalls, dass die anfangs zwar bräunlich-gelben Lösungen keinerlei Eigenfarbe be-

sitzen, sondern alle sogar wasserhell werden, wenn man ihnen nur genügend Zeit dazu lässt. Durch die widersprechende Angabe betreffs der Farbe der Lösung bei Beckmann und Stock (13) dürfte sich die grosse Differenz zwischen ihrer und meiner Zahl für die Löslichkeit des HgJ_2 in Methylalkohol aufklären. Von einer Filtration der Lösung wurde mit gutem Grunde abgesehen; musste doch so wie so, namentlich beim Methylalkohol, für den die Versuchstemperatur (25°) schon etwas hoch war, besorgt werden, dass die Lösungen noch während der Untersuchung ihre Zusammensetzung änderten. Mit der Flüchtigkeit des Alkohols verband sich eine grosse Neigung der zum Teil ziemlich erheblich konzentrierten Lösungen zur Abscheidung von Salz, sodass u. a. die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem Pyknometer sehr erschwert, selbst unmöglich gemacht wurde, da sich am Einsaugrohre stets sogleich Kristalle abzuscheiden begannen, die es verstopften, ehe noch die Einstellung erfolgen konnte. Ich musste deshalb teilweise auf das Pyknometer verzichten und verwandte zur Bestimmung eine am Bauche mit Glassfüsschen, ferner mit aufwärts gebogenem Hals und Schnabel versehene und beiderseits durch Pyknometerschuhe verschliessbare Pipette von etwa 10 ccm Inhalt. Sie konnte auf einer Analysenwage, freilich bei halb geöffnetem Wagekasten, gewogen werden und gestattete, auf Kosten einer grösseren Genauigkeit, ein rasches und bequemes Arbeiten. Zur Löslichkeitsbestimmung wurden den gesättigten Lösungen Mengen von 2—20 ccm mittelst vorgewärmter und auf ihren Inhalt geeichter Pipetten entnommen und der Quecksilbergehalt beim Chlorid und Bromid durch Fällung mit H_2S in angesäuerter Lösung als HgS unter Verwendung von Gooch-Tiegeln, beim Jodid und Cyanid meist durch Abdunsten des Lösungsmittels in Glasschalen bestimmt.

Die Gemische von Aethylalkohol und Wasser wurden durch Zusammengiessen der beiden Komponenten hergestellt und ihre gewichtsmässige Zusammensetzung aus der Dichte nach Mendelejeffs Angaben in den Tabellen von Lan-

dolt-Börnstein ermittelt. Der absolute Alkohol war durch vielstündiges Kochen mit Ca O und Behandeln mit wasserfreiem Kupfersulfat entwässert worden; er zeigte die absolute Dichte D 25/4 = 0,7859.

Der Methylalkohol wurde in reinster Form von Kahlbaum bezogen und mehrere Stunden über gebranntem Marmor, sodann über metallischem Na oder Ca gekocht und darüber oder über $CuSO_4$ abdestilliert. Der S.P. lag zwischen 64,8° und 65,3° bei 747—763 mm Druck. Die niedrigste absolute Dichte, die ich erzielte, betrug 0,7877; für gewöhnlich war sie 0,7882 und stieg bei längerem Aufbewahren und Gebrauche des Alkohols trotz aller Vorsicht weiter an. Zur Herstellung der reinen alkoholischen Lösungen wurde jedoch stets frisch destilliertes Produkt angewandt. Als Aufbewahrungsgefäss diente mir eine Flasche, wie sie im Prinzip zuerst Völlmer (14) angegeben und später u. a. Cohen (15) benützt hat. Da ich mir diesmal die einzelnen Konzentrationen der Gemische zu genau bestimmten Beträgen herzustellen wünschte, so verband ich mit der Flasche zweckmässig eine kleine Bürette (s. Zeichnung auf S. 51), eine Anordnung, die sich sehr gut bewährte. Auch im übrigen ist die Völlmer'sche Flasche zu empfehlen; nur möchte ich darauf hinweisen, dass es durchaus geboten erscheint, zur Trocknung der dabei angewandten Druckluft die besten Mittel, namentlich P_2O_5 zu wählen und einen möglichst langen Trocknungsgang einzuschalten, weil bei Anwendung eines Gummiball-Gebläses die Luft sehr rasch und leicht nur ungenügend getrocknet hindurchgepresst wird, was bei stark wasseranziehenden Flüssigkeiten eine baldige merkliche Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes hervorrufen kann. Es schien mir zweckmässig, die Gemenge nicht nach Volumprozenten zusammenzusetzen, sondern nach solchen des Gewichtes und zwar in bestimmten ganzzahligen Molverhältnissen der beiden Bestandteile, damit etwaige durch molekulare Verschiebungen bewirkte Veränderungen der Systeme sich in den Analysen-Ergebnissen deutlicher kennzeichneten. So habe ich es

vor allem bei allen methylalkoholischen Gemischen gehalten.

Die Bestimmung der inneren Reibung geschah in Ostwald'schen Apparaten mit anfangs spiraligem Kapillarrohr mit einer Ausflusszeit für Wasser von 5—8 Minuten. Die zu untersuchende Lösung wurde unmittelbar aus der Flasche hineingegossen, das Sammelgefäss nach dem Aufsaugen durch einen hinabreichenden zugeschliffenen Glasstab verschlossen, und der Apparat auf einen Augenblick aus dem Bade herausgenommen und umgedreht, wobei die überschüssige Menge herausfloss und auf diese Weise gleiche Volumen abgemessen wurden. Später wandte ich jedoch ausschliesslich einen Apparat mit gerader Kapillare an, der mittelst einer auf die Versuchstemperatur vorgewärmten und durch einen Wassermantel geschützten Pipette gefüllt wurde. Die Lösungen wurden durch trockene Druckluft bis zu einer bestimmten Höhe über der oberen Ausflussmarke emporgetrieben.

Merkwürdigerweise stellte sich, nachdem bereits früher diesbezügliche Unregelmässigkeiten beobachtet worden waren, schliesslich mit voller Sicherheit heraus, dass es nicht möglich war, den Apparat, der üblichen Methode entsprechend, mit Wasser zu aichen, indem unterschiedslos verwendetes destilliertes Wasser durchaus keine konstante, immer genau wiederkehrende Ausflusszeit aufwies, vielmehr deren Betrag innerhalb sehr beträchtlicher Grenzen (über 1 %) schwankte, wenn das Wasser nicht stets ganz gleichmässig frisch destilliert war. Welche Einflüsse sich im einzelnen da geltend machen, vermochte ich trotz vielfacher Versuche nicht zu ermitteln. Ein Fettgehalt des Wassers erschien nach der Konstruktion des Destillationsapparates ausgeschlossen; zudem soll sich ein solcher nach Beck und Ebbinghaus (16) erst oberhalb eines Gehaltes von 10 % über die Fehlergrenze hinaus bemerkbar machen! Ebenso gering ist, wie sich aus genauen Versuchen erwies, der Einfluss wechselnder Mengen der verwandten Flüssigkeit: selbst die grössten Fehler bei der Abmessung wären nicht imstande gewesen, solche Schwankungen hervorzubringen. Der wechselnde Aussendruck wird ebenfalls

bei der Ostwald'schen Konstruktion ausgeschaltet. Gegen Staub und ähnliche Verunreinigungen oder Tröpfchenbildung war der Apparat in geeigneter Weise völlig gesichert. Auffällig erschien mir, dass bei wässrigen Flüssigkeiten bisweilen ein erstmaliger Versuch eine deutlich höhere Ausflusszeit ergab, als die Wiederholungen. Möglicherweise liegt hier ein Einfluss ungenügender Benetzung der kapillaren Glaswandung vor. Jedoch wurde der Apparat oft mit heisser Chromsäure, stets mit Wasser sowie reinem Alkohole ausgespült und über einer Flamme unter Vermeidung zu starken Erhitzens der Kapillare durch einen trocknen und gegen Staub sorgfältig geschützten Luftstrom getrocknet. Er befand sich in einem anfangs nur periodisch erwärmten, später zum Thermostaten eingerichteten Elementenglase. Als Kraftquelle für das Rührwerk diente ein Windmotor mit Flügeln aus Seidenpapier, der durch eine kleine Flamme getrieben wurde; durch eine andere kleine Flamme wurde das über einem Drahtnetze stehende Gefäss von unten geheitzt. Die Temperatur konnte nach anfänglichen Schwierigkeiten, die namentlich auf der geringen Menge der Bades, der Dickwandigkeit des Gefässes und dem starken Einflusse der wechselnden Aussentemperatur beruhten, schliesslich mittelst eines passend konstruierten und ausprobierten Toluol-Regulators unter lebhaftem Wasserzu- und Abflusse leicht stunden- und tagelang innerhalb $\pm$ 0,05° konstant gehalten werden. Im übrigen machten die Bestimmungen bei den Lösungen selbst keinerlei Schwierigkeiten; sie ergaben sogar trotz der raschen Veränderlichkeit der Systeme auch bei den Wiederholungen zumeist völlig gleichbleibende Resultate. Es scheint mir jedoch nicht sachgemäss und in Anbetracht der ziemlich grossen Unterschiede auch unnötig zu sein, sie in mehr als 3, höchstens 4 Ziffern anzuführen.

Im Folgenden gebe ich nun meine Resultate für die einzelnen Systeme wieder. Zunächst jedoch stelle ich die blossen Löslichkeitszahlen der drei Hg-Halogenide und des Cyanids in beiden Versuchsreihen zusammen, bezogen auf

10 ccm. der gesättigten Lösung und ausgedrückt in Grammen des betreffenden Salzes. Die Versuchstemperatur war überall genau 25° C. Die Tabellen sind nach der ersten Veröffentlichung in der „Zeitschritt für anorganische Chemie“ (17) zum Teil noch erweitert worden.

Tabelle 1 (S. 44). Löslichkeit der Mercurihalogenide und des Mercuricyanids in Gemischen von Wasser mit Methyl- und mit Aethylalkohol.

Wie man sieht, ist die Lösung aller Salze in den Alkoholen weit grösser, als im Wasser, mit Ausnahme des Cyanids, das im Methylalkohol zwar 3 mal, im Aethylalkohol aber nur $^4/_5$ mal so löslich ist, wie im reinen Wasser[1]). Hier liegt also einer der Fälle vor, wo der Methylalkohol mit seinen Eigenschaften nicht zwischen Wasser und Aethylalkohol steht. Auf diese wider Erwarten auftretende Erscheinung hat noch jüngst Menschutkin (18) in einer seiner letzten Abhandlungen hingewiesen; er schreibt sie der Sonderstellung des Methylalkohols als ersten Gliedes einer homologen Reihe zu. $HgCl_2$ ist in Methylalkohol etwa 7 mal, $HgBr_2$ etwa 80 und HgJ_2 über 400 mal löslicher, in derselben Reihenfolge in Aethylalkohol: $HgCl_2$ 5 mal, $HgBr_2$ 40, HgJ_2 300 mal löslicher als in reinem H_2O.

Beim Sublimat tritt in methylalkoholisch - wässriger Lösung ein Maximum der Löslichkeit beim 78 %igen Gemische auf, das der molaren Zusammensetzung 2 Alkohol + 1 Wasser entspricht. Beim Aethylalkohol ist innerhalb der untersuchten Konzentrationen kein solches Maximum gefunden worden, nicht einmal ein Anzeichen dafür, in Uebereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher (Lobry de Bruyn 7). Dagegen verrät hier das Cyanid eine deutliche Tendenz in diesem Sinne: es ist, wenn auch die volle Höhe der Löslichkeit in reinem Wasser nicht wieder erreicht wird,

[1]) Die Angabe in Dammers „Handbuch der an. Ch.“, dass $Hg(CN)_2$ in abs. Alkohol „fast unlöslich“ sei, ist demnach unzutreffend.

so doch deutlich löslicher in wässrigem als in absolutem Aethylalkohol.

Die Ergebnisse beim $HgCl_2$ finden eine interessante Aufklärung durch die Angaben von Mac Intosh (19) über Verbindungen dieses Körpers mit Methylalkohol. Er fand beim Abkühlen rein methylalkoholischer und mit steigenden Mengen Wasser versetzter Lösungen von $HgCl_2$ bestimmte Temperaturpunkte durch ein besonderes Verhalten des Thermometers ausgezeichnet und konnte daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Auftreten oder Verschwinden einer Alkoholverbindung des wasserfreien Salzes schliessen. Oberhalb von 38,8° kristallisierte ihm $HgCl_2$ aus allen, auch der absolut alkoholischen Lösung wasserfrei aus; unterhalb dieser Temperatur dagegen ist eine Verbindung $HgCl_2 + CH_3OH$, wenigstens als Bodenkörper unter der Lösung, beständig; an der Luft zersetzt sie sich freilich infolge des noch immer grossen Dampfdruckes des nur lose gebundenen Alkohols sehr rasch wieder und lässt sich quantitativ kaum irgendwie fassen. Ebenso wird ihr Bestand gefährdet, wenn in der über ihr stehenden Lösung der Partialdruck des Alkohols durch Zusatz von Wasser herabgesetzt wird; denn dann erreicht der Dampfdruck des Alkohols in der festen Verbindung schon bei niederer Temperatur eine grössere Stärke, als der Alkoholdruck in der Lösung, mit dem er natürlich im Gleichgewichte sein muss. Infolgedessen drängt er aus der festen Phase hinaus, und so sinkt der „Umwandlungspunkt" von alkoholhaltigem in „anhydrisches" Salz ziemlich proportional mit der Menge zugefügten Wassers. Trägt man die von Mac Intosh gefundenen Werte in ein Diagramm ein und zwar auf der Ordinate die Temperatur, auf der Abcisse den Alkoholgehalt des Lösungsmittels in Gewichtsprozenten, so ergibt sich die Figur I (S. 49) (s. S. 46 Anm. oben). Aus ihr geht hervor, dass die Kurve der Umwandlungstemperatur bei 25° etwa den Alkoholgehalt 87,2 % anzeigt, d. h. alle Konzentrationen unter dieser fallen bei der Temperatur von 25° ins Gebiet des anhydrischen Salzes; in mehr wie 87,2 %igem Alkohole dagegen ist die Alkoholverbindung

beständig. Mit dieser Deutung steht das von mir nur wenig unterhalb jener Konzentration gefundene Maximum der Löslichkeit in bestem Einklange. Die Löslichkeitskurve setzt sich eben aus zwei Aesten zusammen, und man muss nach Mac Intosh annehmen, dass der eine die Löslichkeit des anhydrischen, der andere die des mit Alkohol verbundenen Salzes darstellt. Aehnliche Erscheinungen wurden für $HgCl_2$ bereits bei verschiedenen anderen Lösungsmitteln wahrgenommen. Dass der Kurvenanteil des Salzalkoholates mit steigendem Alkoholzusatze fällt, erscheint als eine Forderung des Massenwirkungsgesetzes. Denn natürlich muss das Salzalkoholat auch in der Lösung vorhanden sein und der freie Alkohol dann als ein Dissoziationsprodukt angesehen werden. Dann aber steht seine löslichkeitserniedrigende Wirkung in Analogie mit der Zurückdrängung eines Salzes durch seine eigenen Ionen. Die charakteristischen Nadeln des Alkoholates konnte ich in der rein alkoholischen Lösung des öfteren bemerken und auch qualitativ durch Abtrocknen mit Filterpapier und Verbrennen in der Flamme feststellen.

Die in der Literatur bereits vorhandenen Angaben von de Bruyn (7) über $HgCl_2$ in Methyl- und Aethylalkohol und von Timofejew (20), von Sherill (21) und von Morse (22) und Foote (23) über $HgCl_2$ und $HgBr_2$ in Wasser, sowie von Sherill über $Hg(CN)_2$ stimmen mit meinen Resultaten befriedigend, zum Teil ausgezeichnet, überein.

In den folgenden Tabellen 2—5 habe ich nun den Löslichkeitsverlauf in den verschiedenen Systemen und für die einzelnen Salze gesondert nach dem oben entwickelten Plane dargestellt. Die auf das Lösungsmittel für sich bezüglichen Daten bringe ich nur in der ersten Tabelle ausführlicher, da sie überall die gleichen sind. In der ersten senkrechten Reihe steht die Versuchsnummer, in der zweiten und dritten die gewichtsprozentische und molare Zusammensetzung des Lösungsmittels, weiterhin unter D und Z seine Dichte und relative Zähigkeit. Dann folgen die Angaben für die Lösungen, bezogen auf 10 ccm und ausgedrückt in

mmol (A = Alkohol, W = Wasser). s bezeichnet die additiv berechnete, S die tatsächlich gefundene Löslichkeit; S—s also entweder eine Löslichkeitserniedrigung (—) oder eine Erhöhung (+) und $\frac{S-s}{s}$ die relative Löslichkeitsbeeinflussung. Die Wahl des — und des + -Zeichens ist natürlich willkürlich und nur durch Zweckmässigkeitsgründe festgelegt. Besonders bemerkenswerte Zahlen sind hervorgehoben.

Vergleicht man die Tabellen mit einander, so fällt zunächst ins Auge, dass meistenteils eine Löslichkeitserniedridung stattfindet, die mit einem Maximum verbunden ist; es findet sich bei den in beiden Lösungsmitteln ziemlich stark löslichen Salzen $HgCl_2$ und $Hg(CN)_2$ schon beim Methylalkohol - Wasser - Gemisch 1 : 3, während es beim schwerer wasserlöslichen Bromid erst beim Gemenge 1 : 1 auftritt und bei dem in H_2O fast unlöslichen Jodid augenscheinlich noch weiter nach der Alkoholkonzentration zu gerückt sein muss. Beim $HgCl_2$ tritt ferner ein Wechsel des Vorzeichens, d. h. eine Löslichkeitserhöhung ein, noch bevor das oben besprochene absolute Löslichkeitsmaximum erreicht wird. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um ein sogen. Umwandlungsintervall. Aehnliches ergibt sich aus den Aethylalkoholgemischen, nur dass hier ein Vorzeichenwechsel beim Cyanid auftritt, während ein solcher beim $HgCl_2$ nicht zu erreichen war. In der Tat sind auch für das Sublimat Aethylalkoholverbindungen nicht bekannt; dagegen erscheinen sie nach obigen Ergebnissen für das Cyanid immerhin als wahrscheinlich. Das Jodid verhält sich in Aethylalkohol gerade entgegengesetzt, wie im Methylalkohol, indem hier die grösste Beeinflussung auf der Wasserseite liegt, von wo sie nach dem Alkohole zu stetig abnimmt. Mit dem Gange der inneren Reibung zeigt sich eine entschiedene Analogie, jedoch kein völliger Parallelismus: die Maxima der Löslichkeitserniedrigung fallen nur beim $HgCl_2$ in beiden Reihen genau zusammen mit dem Maximum der inneren Reibung der Lösung. Stets aber weisen die Lösungsmittelgemische 37,2% Methyl- bezw.

40,7 % Aethylalkohol das Maximum der Reibung auch nach der Sättigung mit den verschiedenen Salzen auf. Die relative Löslichkeitserniedrigung $\frac{S-s}{s}$ zeigt in allen in Frage kommenden Fällen (HgJ_2 ist bei der betr. Konzentration nicht mehr zu fassen gewesen) an derselben Stelle den höchsten Wert, nämlich bei 30,8 % Methyl- und bei 20,2 % Methylalkoholgehalt. Dies könnte vielleicht dahin gedeutet werden, dass der Alkohol stärker verändernd auf die Lösefähigkeit des Wassers einwirkt als umgekehrt.

Löslichkeit der Mercurisalze in Aethylacetat.

Es wurde säurefreier Kahlbaum'scher Ester verwendet, den ich durch Behandeln mit $CaCl_2$ und fraktionierte Destillation noch weiter zu konzentrieren suchte. Dabei zeigte sich jedoch, dass es nicht möglich war, einen konstanten Siedepunkt zu erzielen, und aus der Literatur ergab sich, dass dies auch von verschiedenen anderen Seiten trotz der allergrössten Anstrengungen nicht oder doch nur in zweifelhafter Weise erreicht worden war. Augenscheinlich handelt es sich hierbei um ein Gleichgewicht zwischen dem Ester und seinem, wenn auch nur in minimalen Mengen sich einstellenden Verseifungsprodukten, dem ohne völligen Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit nicht beizukommen ist. Ueber metallischem Na ging der Ester zwischen 75—77° über; das niedrigste spezifische Gewicht, das ich fand, betrug 0,884. Aethylacetat und Wasser sind nur wenig in einander löslich; es wurden deshalb ausser dem reinen Ester nur noch zwei Gemenge mit Wasser hergestellt, und zwar wählte ich, da sich das Gleichgewicht zwischen beiden beiden Flüssigkeiten von selbst nur äusserst langsam einstellt, zwei den genauen Sättigungskonzentrationen nahekommende Gemische von 4,3 und 96,8 % Gehalt an Aethylacetat. In Tabelle 6 gebe ich die erhaltenen Resultate in mmol (in Klammern in g) pro 10 ccm der gesättigten Lösungen wieder.

Es fällt sofort auf, dass die Salze sämtlich ein ungewöhnlich stark ausgeprägtes Maximum der Löslichkeit in wassergesättigtem Ester zeigen. Hierbei macht sich also der verhältnismässig geringe Zusatz des zweiten Lösungsmittels, obwohl es für sich allein weit weniger Salz aufzulösen vermag als das erste, in einem ausserordentlich starken Grade löslichkeitserhöhend bemerkbar. Die Verhältnisse werden durch das Kurvenbild II veranschaulicht. Es liegt im vorliegenden Falle natürlich nahe, diesen Einfluss auf die Verseifung des Esters zurückzuführen; doch ist überraschend, dass nur in dem 96%igen Gemische eine Erhöhung der Löslichkeit, im 4%igen dagegen eine Erniedrigung stattfindet, wie dies aus der in gewohnter Weise berechneten Tabelle 7 hervorgeht. Die absolute Beeinflussung nimmt jedesmal vom $HgCl_2$ über das $HgBr_2$ zum HgJ_2 hin an Stärke ab, entsprechend der fallenden Löslichkeit der Salze in reinem Essigester; relativ betrachtet dagegen scheint, wiederum im positiven wie im negativen Sinne, ein Ansteigen in umgekehrter Reihenfolge vorzuliegen. Die Löslichkeitsmaxima erklären sich möglicherweise wiederum durch die Bildung von Molekularverbindungen mit Aethylacetat, wofür sich bereits in der Literatur Vermutungen betreffs des $HgCl_2$ finden. — Das Cyanid verhält sich hier ganz anders als die Haloidsalze; es zeigt in beiden Konzentrationen eine Löslichkeits-Erhöhung und zwar in der esterreichen Mischung in zehnfach gesteigertem Masse. Es würde sich lohnen, bei diesen interessanten Verhältnissen auch einmal das Gleichgewicht des Esters mit seinen Verseifungsprodukten in der Lösung experimentell zu bestimmen. Beispiele für starke Löslichkeitsbeeinflussungen durch verhältnismässig geringe Mengen eines anscheinend „indifferenten“ Zusatzes sind in der Literatur bereits mehrfach vorhanden; am meisten interessieren dürfte hier die Arbeit von Strömholm (10) über die erhöhte Löslichkeit von $HgCl_2$ in wasserhaltigem gegenüber der in reinem Aether. Näheres findet man in Rothmunds „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“.

Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser-Methylalkohol-Gemischen.

Als Resultat dieser Untersuchnngen kann ich nur die Löslichkeit der Säure in reinem Wasser und in absolutem Methylalkohol bei 25° angeben. Sie beträgt 79,37 g gleich 0,672 Mol im Liter der gesättigten wässrigen (D 25/4 = 0,9795) und 245,6 g gleich 2,08 Mol im Liter der alkoholischen Lösung (D 25/4 = 0,9353). In letzterer waren jedoch nur 153,4 g = 1,30 Mol als freie Säure, der Rest dagegen in der Form des Bernsteinsäuremethylesters vorhanden, wie sich durch Verseifung mit überschüssiger Lauge und Zurücktitrieren der mit Phenolphtaleïn versetzten Lösung ergab. Die Bestimmung der Löslichkeit in den Alkohol - Wassergemischen scheiterte an der ungeheuren Langsamkeit, mit der sich das Gleichgewicht einzustellen scheint. Trotz monatelanger Fortsetzung der Versuche konnte es nicht mit Sicherheit erreicht werden; deshalb musste ich die Untersuchung schliesslich aufgeben. Es wurde immerhin festgestellt, dass sämtliche Gemenge sehr viel mehr Bernsteinsäure sowohl in freier, wie in gebundener Form gelöst enthielten als die absolut alkoholische, abgesehen vom 10%igen. In Tabelle 8 gebe ich die Werte, die ich nach etwa 6-monatiger Schüttelung der Lösungen erhalten habe.

Kaliumhalogenide in wässrig-methylalkoholischen Systemen.

Um auch das Verhalten starker Elektrolyte in wässrig-methylalkoholischer Lösung zu verfolgen, untersuchte ich die Halogenide KCl, KBr und KJ in dieser Beziehung. Die Versuche bilden somit ein Gegenstück zu den von Bodländer behandelten Lösungen dieser Salze in Aethylalkohol und Wasser.

Zwar ist bekanntlich die Analyse hoch konzentrierter Lösungen mit zahlreichen, sehr bedeutenden Fehlerquellen verknüpft. Doch dürfen die Resultate einen Anspruch auf

erhebliche Genauigkeit machen, obwohl es sich hier zum Teil um Lösungen von noch viel höheren Konzentrationen handelt, als früher, nämlich bis zu etwa 60 % Gehalt bei der wässrigen Lösung von KJ. Dazu kommt noch die Empfindlichkeit des Methylalkohols gegenüber der Temperatur. Es wurde aus diesen Gründen von der Verwendung von Pipetten vollständig abgesehen, da bei ihnen schon das Aufsaugen über die Marke von erheblichem Einfluss werden kann, wenn die Pipette, wie es doch die grössere Genauigkeit andererseits wünschen lässt und wie ich es auch stets getan habe, auf ihren Inhalt geeicht ist. Ich benutzte daher zur Abmessung ausschliesslich 5 oder 10 ccm-Pyknometer, indem ich ihren Inhalt zugleich zur Bestimmung der spezifischen Gewichte benutzte. Selbstverständlich wurde zwei- dreimal mit Wasser nachgespült. Dies scheint mir das einzige einwandsfreie Verfahren zu sein, wenn man eine Reihe von sehr verschieden konzentrierten Lösungen mit grossen Temperaturkoëffizienten analysieren und die erhaltenen Zahlen zu mehr als nur relativen Vergleichen benützen will. Ich sah auch von einer Analyse durch Titration ab, weil ich sonst entweder ganz ungeheure Mengen von $AgNO_3$ gebraucht oder mir, bei Verdünnung der Lösungen, wieder unnötige Fehlerquellen geschaffen hätte; vielmehr brachte ich die Lösungen durch Abdampfen zur Trockne und wog den Rückstand. Als Gefässe für diesen Zweck konnten keine Glas- oder Porzellan-Schalen benutzt werden, weil die Lösungen ein äusserst lebhaftes Bestreben zeigten, über den Rand der Gefässwandung beim Auskrystallisieren hinauszukriechen, eine Erscheinung, die beim KJ so stark war, dass die gesättigte wässrige Lösung einmal bei Zimmertemperatur über Nacht aus der Schale heraus und auf den Arbeitstisch gekrochen war. Schliesslich fand ich, dass Glas-Wannen, mit senkrecht aufsteigender, 3—4 ccm hoher Wandung dem Uebelstande abhalfen. Zur Sicherung gegen Verspritzen wurde ein überragendes Uhrglas lose auf ein paar umgebogenen Glasstäbchen darüber gelegt; doch war dies lediglich eine Sicherungsmassregel:

dem Verspritzen war bereits vollkommen dadurch vorgebeugt, dass die Abdampfung in zwei Stufen vorgenommen wurde, nämlich zunächst in einem bis in die Nähe des S.-P. der betreffenden Lösung erhitzten (60—100°) Trockenschranke, sodann in einem zweiten bei einer Temperatur von 130—180°. Die Konstanz stellte sich ohne jede Schwierigkeit und völlig ein; ein gelindes Glühen der teilweise beträchtlichen Salzmengen erschien deshalb unnötig. Die Analyse der allerkonzentriertesten Lösung, KJ in Wasser, stimmte ganz ausgezeichnet mit einer Bestimmung von A. Hamburger[1]) überein. — Die Lösungsmittel wurden wieder durch direkte Abwägung auf einer grossen, genauen Wage hergestellt, wobei mit Vorteil für die letzten Mengen Tropffläschchen benutzt wurden.

In dieser Versuchsreihe wurde ausser der inneren Reibung auch noch der elektrische Widerstand der Lösungen gemessen. Das Ergebnis bildet daher eine gewisse Ergänzung zu den von Jones und seinen Schülern (24) mitgeteilten Tatsachen. Diese Forscher bestimmten die molekulare Leitfähigkeit von verdünnten Lösungen mehrerer Salze, darunter auch KJ, in gemischten Lösungsmitteln, u. a. in Methylalkohol und Wasser. Sie fanden, dass die sich ergebende Kurve sehr weitgehend analog der Fluidität, d. i. dem reciproken Werte der inneren Reibung der Lösungen verläuft. Es schien nun interessant, zu untersuchen, ob diese Uebereinstimmung noch erhalten bleiben würde, wenn die Lösungen an dem betreffenden Salze gesättigt würden, oder ob die durch die ungleich erhöhte Konzentration hervorgerufenen Erhöhungen der Leitfähigkeit die Erscheinung gänzlich verwischen würden, was in Anbetracht der beträchtlichen Konzentrationsunterschiede einigermassen wahrscheinlich war. Wir haben hier den im theoretischen Teile meiner Arbeit behandelten Fall,

[1]) Nach freundl. brieflich. Mitteilg. Die Angaben Zeitschr. f. an. Ch. 50, 430 und Diss. Breslau 06 beruhen auf einem rechnerischen Versehen.

wo ein System durch überschüssige Einführung eines neuen Stoffes in ein völlig neues umgewandelt wird [1]).

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes geschah fast durchgehends in einem U-Gefässe mit beweglichen platinierten Elektroden, das sich bei der Eichung mit nKCl-Lösung als genau gleichmässig cylindrisch erwies. Die Elektroden sowohl, wie das Gefäss wurden nach jeder Messung nach Abeggs Methode (s. Ostwald-Luther, Physico-chemische Messgn.) mit Dampf behandelt, wozu für die Elektroden selbst ein besonderes Gefäss hergestellt wurde, das gleichzeitig erlaubte, sie nach dem Abdampfen im noch heissen Gefässe durch einen trocknen, staubfreien Luftstrom zu trocknen. Dies Verfahren war schon deshalb nötig, weil ich, wegen der Kostspieligkeit ganz reinen Methylalkohols, mit möglichst wenig Lösung auszukommen suchen wollte und deshalb das Gefäss nicht mit der Lösung vorspülen konnte. Ausserdem wurde dadurch ein schädlicher Einfluss des Platinmohrs auf den Alkohol vermieden, der bei manchen Forschern grosse Fehler verursacht hatte (s. darüber Cohen 15). Eine einzige KJ-Lösung (No. 9) zeigte allerdings ein stetiges Anwachsen der Leitfähigkeit, ohne dass diese Unregelmässigkeit erklärt werden konnte. Ferner trat gerade bei der rein-wässrigen Lösung von KJ, die mit einiger Mühe fast völlig farblos erhalten worden war, an der einen Elektrode plötzlich eine deutliche Braunfärbung (durch Jodabscheidung) auf. Dennoch erhielt ich völlig gleichbleibende Resultate, auch als die Lösung absichtlich lange in dem Gefäss gelassen wurde. Die Messungen wurden stets bei mindestens drei verschiedenen Stellungen der Elektroden vorgenommen und stimmten meist sehr gut mit einander überein; nur in einigen Ausnahmefällen ergab sich ein Fehler von über $^1/_2$ %. Einige Vorsicht erheischte die bei den höheren Alkoholkonzentrationen und bei geringer Enfernung der Elektroden von ein-

[1]) vgl. auch betr. der Studien über Leitfähigkeit u. i. Reibung die Uebersicht bei Walden (28).

ander leicht auftretende Beeinflussung der Messung durch die Stromwärme.

Das Elektrodengefäss befand sich zusammen mit dem Reibungsapparate in dem oben beschriebenen kleinen Glasthermostaten. Die Messungen wurden an einer Wheatstoneschen Brücke nach der Telephon-Methode von Kohlrausch gemacht; Brücke und Rheostat wiesen keine erheblichen Fehler auf.

Das Reibungsgefäss hatte diesmal eine gerade Kapillare und gab für das als Grundlage gewählte frisch destillierte und luftfrei gemachte Wasser eine Ausflusszeit von 132,8 Sekunden.

Da sich Lösungen von Jodkalium leicht zersetzen, so wurde für die Bereitung der rein wässrigen frisch destilliertes und unmittelbar unter dem Destillationsapparate (mit Eisenkessel) in einer ausgedampften Flasche aufgefangenes Wasser verwendet, das noch warm durch Evakuieren zum Aufkochen gebracht und so luftfrei gemacht wurde. Ebenso wurde die fertige Lösung in der Schüttelflasche nochmals evakuiert, weil durch die reichlichen Mengen des hineingeschütteten Salzes wieder viel Luft zugefügt worden war. Auf diese Weise erhielt ich eine völlig farblose Lösung, die sich aber im Lichte gleichwohl bald wieder mehr oder weniger zu färben begann; deswegen wurden die Flaschen mit den KJ-Lösungen mit gutem Erfolge durch eine Messinghülse vor der katalytischen Einwirkung des Lichtes geschützt. Bei den alkoholischen Lösungen ist die Verfärbung vollständig überhaupt nicht zu vermeiden und trat auch weit intensiver ein, was sich übrigens auch bei jedem Versuche, umkristallisiertes KJ durch Alkohol zu trocknen, erweist.

In der Tabelle 9 stelle ich zunächst die gefundenen Resultate in der Weise zusammen, dass ich von allen drei Salzen die in 100 ccm der gesättigten Lösung enthaltenen Mengen in Grammen, sowie die absoluten Dichten der beiden Endglieder jeder Reihe angebe; die späteren, zur Berechnung herangezogenen Dichten sind nicht auf den leeren Raum sondern nur auf die Dichtigkeit des Wassers bei 4° zurückgeführt.

Für KCl ist die Löslichkeit in Wasser-Methylalkohol-Gemischen bereits von Mac Intosh bestimmt worden (9). Seine Werte liegen sämtlich etwas unterhalb der meinigen; für Wasser gibt er 4,18, für r. Methylalkohol 0,052 Mol/Liter an. Um nun wieder ein anschauliches Bild von der Löslichkeitsbeeinflussung in jedem einzelnen Falle zu gewinnen, habe ich wie früher, die vollständige molare Zusammensetzung der Systeme und den Unterschied zwischen der additiven und der tatsächlichen Löslichkeit berechnet. Die Ergebnisse stellen sich in den folgenden Tabellen 10—12 dar, deren Einrichtung ohne weiteres ersichtlich ist.

Ein oberflächlicher Vergleich lässt sogleich eine weitgehende Uebereinstimmung in dem Verlauf der Veränderung der einzelnen Systeme erkennen: Bei allen drei Salzen tritt ein Maximum der Löslichkeitserniedrigung und zwar an der gleichen Stelle auf, nämlich beim 47%igen Alkohol-Wasser-Gemenge von der molaren Zusammensetzung 1 : 2. Dieses Maximum der Löslichkeitserniedrigung oder so zu sagen „relative Minimum der Löslichkeit“ ist in allen drei Fällen begleitet von einem Maximum der inneren Reibung der Lösung. Ich weise hierbei darauf hin, dass die Tendenz zu dieser Analogie auch bei den Quecksilbersalzen unverkennbar, doch nicht so klar ausgebildet war. Vergleicht man jedoch die Zähigkeit der Lösung mit der des zugehörigen reinen Lösungsmittels, so fällt auf, dass da eine ziemliche und zunächst unerklärliche Regellosigkeit obzuwalten scheint, indem die relative Reibung der Lösung bald grösser, bald kleiner als die des Lösungsmittel ist. Die Verhältnisse dürften sich aber aufklären lassen, wenn man sich daran erinnert, dass die Kaliumsalze, wie Arrhenius (25) und später Abegg (26) nachgewiesen haben, bei der Auflösung in Wasser, dessen Reibung im Gegensatze zu den meisten anderen Salzen verringern. In der konzentrierten bei 25° gesättigten Lösung ist das nun nicht mehr der Fall, wie meine Messungen ergeben; ebensowenig in der rein alkoholischen, trotz der weit geringeren Konzentration der Salze. In den Mittelgliedern scheint mir nun die mit fallender Konzentration sich steigernde Tendenz der

Salze, die innere Reibung des wässrigen Lösungsanteils herabzumindern, sich im Wettkampfe mit der steigenden und dieser Tendenz widerstrebenden Alkoholkonzentration zu befinden; dieses entgegengesetzte Bestreben entscheidet sich am raschesten beim KCl zu Gunsten des Alkohols. — Uebrigens geht aus einem Vergleiche der von mir gefundenen Werten mit denen Abeggs für 2n KCl-Lösung hervor, dass unter den dazwischen liegenden Konzentrationen eine mit dem kleinsten Werte für die innere Reibung liegen muss, sowie eine mit derselben Reibung wie reines Wasser. Es wird sich lohnen, diese jedenfalls merkwürdige Spur weiter zu verfolgen.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ zeigt eine stetige Abnahme mit steigender Alkoholkonzentration. Dagegen ergibt sich auch hier bei Berechnung der molekularen Leitfähigkeit ein stark ausgeprägtes Minimum, ebenso wie es Jones und seine Schüler in den verdünnten Lösungen gefunden haben und zwar für KJ bei 25° in den Verdünnungen 64—1024 bei etwa 65% Alkoholgehalt. In den gesättigten Lösungen ist es nach der Alkoholseite hin verschoben, und zwar zum 78%igen Gemenge. Beim KCl und KBr dagegen erscheint es an derselben Stelle wie in Jones Messungen beim KJ, nämlich beim 64% Alkohol. Es ist interessant, dass die, wie oben auseinandergesetzt wurde, in neue Systeme übergehenden gesättigten Lösungen trotz der dabei auftretenden sehr erheblichen Konzentrationsunterschiede eine noch so grosse Analogie mit den verdünnten und gleich-konzentrierten Lösungen aufweisen. Auffällig ist noch, dass der Betrag der molekularen Leitfähigkeit in dem Alkohol-Wasser 1:1 für alle drei Salze fast genau derselbe ist.

Berechnet man noch wie oben die relative Löslichkeitsbeeinflussung, so ergibt sich ein anderes Bild als bei der einfachen Löslichkeitsdifferenz: Das Maximum ist verschwunden und statt dessen ein stetiges Anwachsen der Werte ersichtlich, bis sie beim KCl etwa $^4/_5$, beim KBr $^3/_5$ und beim KJ $^2/_5$ des Wertes für die geforderte Löslichkeit erreichen. Je weniger löslich also das Salz in reinem Alkohol

ist, desto vollständiger beraubt steigender Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung auch das darin enthaltene Wasser seiner relativen und specifischen Lösefähigkeit für das Salz. Das erscheint leicht verständlich; auffällig aber ist, dass diese Wirkung augenscheinlich in allen drei Fällen bei einem bestimmten Betrage trotz weiteren Alkoholzusatzes stehen zu bleiben scheint (wenn man von einem geringen Wiedersinken beim KJ absieht). Es würde dies eine Einschränkung der von Bodländer aufgestellten Regel bedeuten wonach der Einfluss des Alkohols ständig mit seiner Konzentration wächst (1). Die merkwürdige Erscheinung veranlasste mich, in den in der Literatur behandelten ähnlichen Fällen ebenfalls nach ihrem Auftreten zu forschen.

Ueberhaupt schien es mir wünschenswert, die bisherigen Untersuchungen über die Löslichkeit von Stoffen in zwei gemischten Lösungsmitteln zum Vergleiche heranzuziehen und ihre Ergebnisse in derselben anschaulichen Weise zur Darstellung zu bringen, wie ich es bei meinen eigenen Versuchen getan habe. Leider wird die Auswahl darin durch den Umstand ausserordentlich beschränkt, dass die Autoren bedauerlicher Weise selten mehr als die blosse Löslichkeit angeben und vor allem nur in wenigen Fällen die spezifischen Gewichte mitteilen, wodurch die Verwendbarkeit ihrer Arbeiten für einen anderen als den sie selbst gerade interessierenden Zweck sehr in Frage gestellt wird.

Ich benützte zunächst Bodländers eigene Untersuchungen über die Systeme: Wasser — KCl oder NaCl — Aethylalkohol und rechnete seine Zahlen nach meiner Darstellungsweise um. (Tabellen 13 u. 14). Die Löslichkeit in absolutem Alkohol habe ich in beiden Fällen gleich 0 gesetzt, was der tatsächlichen mindestens praktisch nahekommen dürfte; die Angaben in der Literatur darüber sind nicht ganz eindeutig. Beide Systeme zeigen eine Uebereinstimmung darin, dass die (im Druck hervorgehobenen) Maxima der Löslichkeitserniedrigung durch das Alkoholwassergemisch von der Molarzusammensetzung 1 : 3 hervorgerufen wird. Dagegen ist bei dem Ausdrucke $\frac{S - s}{s}$ noch

kein Anzeichen für ein Konstantwerden zu bemerken; doch ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmungen nur bis zum Gemische: Alkohol : Wasser wie 2:1 bezw. 5:2 ausgedehnt sind.

Noch weniger klare Ergebnisse liefern zwei andere von Bodländer untersuchte Salze, nämlich die Nitrate von K und Na, deren Tabelle ich deshalb nicht erst wiedergebe. Beim KNO_3, dass sich auch Bodländer am wenigsten in seine Berechnungen hineinfügen wollte, liegt sogar der Ort der grössten Löslichkeitsdifferenz nicht an derselben Stelle, wie beim $NaNO_3$ und den anderen Alkalisalzen, sondern tritt bereits in alkoholärmeren Gemischen auf.

Dagegen fand ich wiederum eine überraschende Gleichmässigkeit, als ich Knochs Bestimmungen von Löslickkeiten in Glycerin-Wasser-Gemischen zur Berechnung heranzog. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 15—18 niedergelegt und beziehen sich auf die Salze KCl, KBr, NaCl und NH_4Cl, die sämtlich auch in Glycerin beträchtlich löslich sind. Die Untersuchung ist über ein befriedigend weites Konzentrationsgebiet ausgedehnt und erweist, dass die grösste Differenz zwischen der additiven und der tatsächlichen Löslichkeit bei allen vier Salzen in dem 54 %igen Gemische auftritt, das ungefähr der molaren Zusammensetzung Glycerin : Wasser wie 1 : 4 entspricht. Ausserdem aber nimmt auch hier die relative Stärke der Beeinflussung, wiedergegeben durch den Ausdruck $\frac{S-s}{s}$, augenscheinlich in allen Fällen nur bis zu einem bestimmten, von Salz zu Salz freilich verschiedenen Werte zu, sodass ein weiterer Zusatz des zweiten Lösungsmittels ohne Einfluss bleibt; eher noch finden sich, wie schon beim KJ in Methylalkohol - Wasser, so hier beim KBr und beim NH_4Cl Andeutungen für ein geringes Wiederabnehmen vor, falls dies nicht innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Zum Schlusse gebe ich noch einige Tabellen, die das Bild der Löslichkeitsbeeinflussung in flüssigen Lösungsmittel-Gemengen noch vervollständigen.

Bei dem von Bodländer untersuchten Systeme Wasser-$(NH_4)_2SO_4$-Aethylalkohol, in dem übrigens die interessante Erscheinung der Schichtenbildung auftritt, wird, wie die Berechnung zeigt, der höchstmögliche Betrag der relativen Löslichkeitserniedrigung, die Einheit, auch praktisch erreicht. Die grösste Differenz S—s findet sich in Uebereinstimmung mit Alkalichloriden (Tabellen 13 u. 14) wiederum in dem Gemische A : W wie 1 : 3.

Ferner konnte ich noch Knochs Bestimmungen der Löslichkeit von Jod und von Bernsteinsäure in Glycerin-Wasser verwerten, wobei allerdings zu bedauern ist, dass zwischen dem 69 %igen Gemische und dem reinen Glycerin (es war übrigens kein ganz „reines“ Präparat, s. Knoch (6)) ein verhältnismässig weites Konzentrationsgebiet fehlt. Der Verlauf der Werte für S—s und $\frac{S-s}{s}$ in Tabelle 20 für Jod erinnert am meisten an das System Wasser-$HgBr_2$-Methylalkohol mit ähnlichen Löslichkeitsunterschieden des gelösten Stoffes in den beiden Endgliedern der Reihe: Es tritt ein Maximum der Beeinflussung bereits bei geringer Alkoholkonzentration auf (1 : 11), während der (hier nicht erreichte) Höchstwert von S—s ziemlich weit nach der Glycerinseite hin verschoben erscheint.

Die Tabelle 21 wiederum lässt den Einfluss einer hier höchst wahrscheinlichen chemischen Reaktion zwischen Gelöstem und Lösungsmittel erkennen, indem eine sich ständig steigernde Zunahme der Löslichkeit auftritt. Zweifellos ist hier teilweise Veresterung eingetreten, analog dem von mir untersuchten Systeme Bernsteinsäure-Methylalkohol-Wasser.

Nach dem Mitgeteilten lassen sich die Tatsachen etwa in folgender Form zusammenfassen:

1. Die Alkalihalogenide erleiden in ihrer gesättigten wässrigen Lösung durch steigenden Zusatz von Methyl-Alkohol oder von Glycerin (also Stoffen, in denen sie auch mehr oder weniger stark löslich sind) eine relative

Erniedrigung ihrer spezifischen Löslichkeit in Wasser bis zu einem Höchstbetrage, der für alle Salze in demselben Gemische der Lösungsmittel auftritt und durch weiteren Zusatz des zweiten Lösungsmittels nicht mehr erhöht wird. — Ferner tritt stets auch die grösste absolute Differenz zwischen additiver und tatsächlicher Löslichkeit in ein und demselben Lösungsmittelgemenge auf, das gleichzeitig die grösste innere Reibung besitzt.

2. In Aethylalkohol-Wasser-Gemengen scheint inbezug auf die einfache Löslichkeitsdifferenz zwar dieselbe Gesetzmässigkeit zuzutreffen, dagegen die relative Erniedrigung für die in Aethylalkohol fast unlöslichen Salze dem höchstmöglichen Werte 1 stetig mindestens nahe zu kommen.

3. Bei den in Wasser schwach dissociierten Quecksilbersalzen, für die die Alkohole weitaus stärkere Lösungsmittel sind, tritt die relativ höchste Löslichkeitserniedrigung bei Methyl- wie bei Aethylalkohol ebenfalls in demselben Gemische auf, während die absolute Differenz zwischen additiver und gefundener Löslichkeit an verschiedenen Stellen ihren Höchstbetrag erreicht und weiterer Alkoholzusatz sogar stellenweise eine Erhöhung der Löslichkeit hervorruft.

Ueberblickt man die Mannigfaltigkeit der in den mitgeteilten Tabellen zur Darstellung gelangten Systeme, so drängt sich wohl die Frage auf, wie sich in Zukunft das Studium der Löslichkeitsbeeinflussung in Lösungsmittelgemengen am vorteilhaftesten gestalten wird. Nach meinem Dafürhalten wäre es vor allem von hohem Interesse, zwei Lösungsmittel zu wählen, von denen man Grund hat anzunehmen, dass sie sich tatsächlich in Bezug auf ihre Lösefähigkeit in gemeinsamer Lösung additiv verhalten werden. Als ein solches Idealgemisch muss nach seinen sonstigen Eigenschaften: der spezifischen Wärme (Bose 27), der Aequivalentleitfähigkeit (Jones 24), ein Gemenge von Methyl- und Aethylalkohol unter sich erscheinen. Danach müssten auch noch indifferentere Stoffe als die Alkohole, die ja in-

bezug auf manche Eigenschaften eine dem Wasser ähnliche Ausnahmestellung einnehmen, als Lösungsmittel gewählt werden. Dasselbe gilt für die Wahl der zu lösenden Stoffe. In dieser Hinsicht kann die Arbeitsweise von Walden, die er für seine reaktionskinetischen Untersuchungen angewandt hat, auch für die Erforschung der statischen chemischen Gleichgewichte als vorbildlich betrachtet werden. Es ist garnicht ausgeschlossen, dass auf solche Weise die Bodländersche Formel, die bisher fast ausschliesslich an recht ungeeigneten Systemen geprüft wurde, dann noch einmal zu Ehren kommt. Freilich würde man, auch wenn sich für ideale Verhältnisse so einfache und rein physikalische Gesetze aufstellen lassen sollten, sogleich doch wieder die in den meisten anderen Fällen durch chemische Einwirkungen hervorgebrachten Abweichungen inbetracht ziehen müssen.

Tabelle 1a:

Löslichkeit von Hg-Salzen in Wasser-Methylalkohol-Gemischen bei 25°

No.	Lösungsmittel			Lösung			
	% Alc	A : W	$D^{25}/_4$ Abs.	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	$Hg(CN)_2$
1	0	—	0.9971	0.722	0.060	(0.0006) n. Morse (22)	1.095
3	10,6	1 : 15	.9791	.79	.072	—	.102
5	30,8	1 : 4	.9477	1.131	.129	—	.246
6	37,2	1 : 3	.9367	.343	.152 [1])	—	.361
7	47,1	1 : 2	.9180	.971	.252	.0044	.637
8	64,0	1 : 1	.8820	3.844	.685 [1])	.0158	2.048
9	78,0	2 : 1	.8486	5.717	1.466	.0445	.458
10	89,9	5 : 1	.8167	5.631	—	—	.875
11	96,4	15 : 1	—	—	4.056	—	—
12	100	—	.7882	4.862	5.025	. 259	3.429

Tabelle 1b:

Löslichkeit von Hg-Salzen in Aethylalkohol-Wasser-Gemischen.

No.	Lösungsmittel			Lösung			
	% Alc	A : W (annähernd)	$D^{25}/_4$ Abs.	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	$Hg(CN)_2$
1	0	—	0.9971	0.722	0.060	(0.0006)	1.095
2	20,2	1 : 10	.9662	.676	.067	—	0.876
3	40,7	1 : 4	.9302	1.069	.159	—	.902
4	71,0	1 : 1	.8632	2.360	.658	.0275	.957
5	83,6	2 : 1	.8304	2.987	—	—	.894
6	94,1	6 : 1	.8022	—	1.691	—	—
7	100	—	.7856	3.686	2.281	.175	.819

[1]) Sehr stark opalescent; von hier nach beiden Seiten zu schwächer werdend; v. No. 8 ab wasserhell.

Tabelle 2a:

Systeme: Wasser-$HgCl_2$-Methylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel			Lösung		Zusammensetzg. 10 ccm mmol				Löslichkeitsbeeinflussung	
	% Alc	A : W	Rel. Zähigkeit	Z	$D^{25}/_4$	A	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	0 : 5,5	1,00	1.04	1.057	—	546	—	2.66	—	—
3	10,6	1 : 15	1,30	.35	.044	32	479	4.85	2.92	−1.9	−0.40
5	30,8	**1 : 4**	1,67	.82	**.042**	89	357	8.77	4.18	−4.6	− **.52**
6	37,2	1 : 3	**1,77**	**.88**	.051	106	319	9.95	4.96	**−5.0**	− .50
7	47,1	1 : 2	1,74	**.88**	.081	130	260	11.5	7.27	−4.2	− .37
8	64,0	1 : 1	1,47	.80	.202	163	163	13.7	14.2	+0.5	+0.04
9	78,0	**2 : 1**	1,18	.73	**.331**	185	92,5	15.0	**21.1**	**+6.1**	**+0.41**
10	89,9	5 : 1	0,90	—	.304	208	42	16.6	20.7	+4.1	+0.25
12	100	2,3 : 0	0,63	.04	.216	228	—	—	17.9	—	—

Tabelle 2b:

Systeme: Wasser-$HgCl_2$-Aethylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel					Zusammensetzung					
	% Alc	A : W*)	Z	Z	$D^{25}/_4$	A	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	0 : 5,5	1,00	1.04	1.057	—	546	—	2.66	—	—
2	20,2	**1 : 10**	1,99	2.06	.021	42	423	5.61	2.49	−3.1	**−0.56**
3	40,7	1 : 4	**2,61**	**2.62**	**.018**	81	300	8.29	3.94	**−4.4**	− .52
4	71,0	1 : 1	2,22	2.41	.062	106	137	11.3	8.70	−2.6	− .23
5	83,6	2 : 1		2.30	.083	142	72	12.4	11.0	−1.4	− .11
7	100	1,6 : 0	1,21	1.68	.107	160	—	—	13.6	—	—

*) Annähernd.

Tabelle 3a:

Systeme: Wasser-$HgBr_2$-Methylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel % Alc	A : W	Z	Zusammensetzung Z	$D^{25}/_4$	A	W	s	S	S − s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	0 : 5,5	1	1.01	1.002	—	552	0.17	0.17	—	—
3	10,6	1 : 15	1,30	.30$_3$	0.986	32	486	2 14	.20	−1.9	−0.91
5	30,8	**1 : 4**	,67	.74	.959	91	364	5.71	.36	−5.4	**−.94**
6	37,2	1 : 3	**,77**	**.77**	.951	109	326	6.80	.42	−6.4	**−.94**
7	47,1	1 : 2	,74	.75	.940	134	268	8.37	.70	−7.7	−.92
8	64,0	**1 : 1**	,47	.51	**.939**	174	174	10.8	1.90	**−8.9**	−.87
9	78,0	2 : 1	,18	.26	.974	202	101	12.5	4.07	−8.4	−.67
10	89,9	5 : 1	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—
11	96,4	15 : 1	—	—	1.156	225	15	13.9	11.3	−2.7	−.19
12	100	2,26 : 0	0,63	0.95	.228	226	—	—	13.96	—	—

Tabelle 3b:

Systeme: Wasser-$HgBr_2$-Aethylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel % Alc	(annähernd) A : W	Z	Zusammensetzung Z	$D^{25}/_4$	A	W	s	S	S − s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	0 : 5,5	1	1.00$_3$	1.002	—	552	0.17	0.17	—	—
2	20,2	**1 : 10**	1,99	2.00	0.972	42	428	1.75	.19	−1.6	**−0.89**
3	40,7	1 : 4	**2,61**	**.65**	.944	82	305	3.24	.44	−2.8	−.86
4	70,0	1 : 1	2,22	.27	**.921**	130	142	5.04	1.83	**−3.2**	−.64
6	94,1	6 : 1	—	1.54	.949	160	25	6.14	4.70	−1.4	−.23
7	100	1,6 : 0	1,21	.44	.987	165	0	—	6.34	—	—

Tabelle 4a:

Systeme: Wasser-$Hg(CN)_2$-Methylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel			Zusammensetzung							
	% Alc	A : W	Z	Z	$D^{25}/_4$	A	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	0 : 5,4	1	1.06	1.081	—	539	—	4.34	—	—
3	10,6	1 : 15	1,30	.38	.064	32	474	5.69	4.37	− 1.3	−0.23
5	30,8	**1 : 4**	1,67	.82	.048	89	355	8.13	4.94	−3.2	− **.39**
6	37,2	1 : 3	**1,77**	**.88**	**.043**	105	316	8.80	5.40	**−3.4**	− **.39**
7	47,1	1 : 2	1,74	.88	**.043**	129	258	9.76	6.49	−3.3	− .34
8	64,0	1 : 1	1,47	.68	.044	168	168	11. 3	8.13	−3.2	− .28
9	78,0	2 : 1	1,18	.49	.048	196	98	12. 4	9.75	−2.7	− .22
10	89,9	5 : 1	0,90	—	.056	216	43	13. 2	11.40	− 1.8	− .13
12	100	2,3 : 0	0,63	.03	.076	229	—	—	13. 6	—	—

Tabelle 4b:

Systeme: Wasser-$Hg(CN)_2$-Aethylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel			Zusammensetzung							
	% Alc	(annähernd) A : W	Z	Z	$D^{25}/_4$	A	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	0 : 5,4	1	1.06	1.081	—	539	—	4.34	—	—
2	20,2	**1 : 10**	1,99	2.07	.034	42	419	4.18	3.47	**−0.71**	**−0.17**
3	40,7	1 : 4	**2,61**	**2.70**	.001	81	293	3.98	3.58	− .40	− .10
4	70,0	**1 : 1**	2,22	2.37	0.942	129	141	3.62	**3 80**	+ **.18**	+ **.05**
5	83,6	2 : 1	—	1.69	.904	148	74	3.46	3.55	+ .09	+ .03
7	100	1,7 : 0	1,21	1.40	.855	168	0	3.25	3.25	—	—

Tabelle 5a:

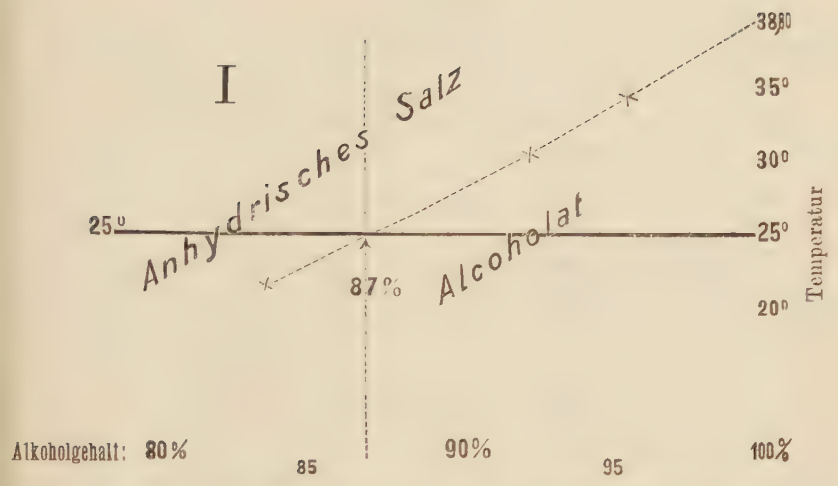
Systeme: Wasser-HgJ_2-Methylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel % Alc	Alc : W	Z	Z	$D^{25}/_4$	Zusammensetzung A	W	s	S	S − s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	0 : 5,5	1	— (0.9971)		— 553	—	0.0013		—	—
7	47,1	1 : 2	1,74	1.74	0.9187	135	270	0.313	.0098	− 0.30	− 0.97
8	64,0	1 : 1	1,47	.49	.8834	176	176	.409	.035	− .37	− .92
9	73,0	2 : 1	1,18	.18	.8519	206	103	.479	.098	− .38	− .80
12	100	2,5 : 0	0,63	0.68	.8155	247	—	—	.571	—	—

Tabelle 5b:

Systeme: Wasser-HgJ_2-Aethylalkohol bei 25° (n. Knoch).

No.	(annähernd) % A	A : W	Z	$D^{25}/_4$	Zusammensetzung A	W	s	S	S − s	$\frac{S-s}{s}$
1	67,6	3 : 4	1	0.872	125	163	0.284	0.045	− 0.24	− 0.84
3	78,7	7 : 5	—	.846	144	99	.326	.094	− .23	− .71
4	86,7	3 : 1	—	.830	155	51	.35	.138	− .21	− .61
5	92,4	5 : 1	—	.815	162	34	.37	.192	− .17	− .50
6	95,8	9 : 1	—	.809	166	19	.38	.256	− .12	− .32
7	100	1,7 : 0	1,21	.803	171	—	—	.386	—	—



Kurvenbild I: Umwandlungspunkt des Sublimats-Alkoholats nach Mac Intosh (s. S. 25 ff.).

Löslichkeit der Hg-Halogenide u. d. Cyanids in Wasser-Aethylacetat.

Tabelle 6:

Löslichkeit der Hg-Salze in Wasser-Aethylacetat bei 25° in mmol (i. Klammern in g) pro 10 ccm Lösung

No.	% A	A : W	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	$Hg(CN)_2$
1	0	—	2.67 (0.722)	0.167 (0.060)	[0.0013 (0.0006)]	4.34 (1.095
2	4,4[1])	1:100	2.72 (0.738)	.159 (0.057)	.003 (.0013)	4.30 (1.08)
3	96,8[2])	600:100	15.34 (4.15)	7.42 (2.67)	.412 (.187)	1.06 (0.266
4	100	—	9.75 (2.64)	3.93 (1.41)	.241 (.109)	0.714 (0.180
			Dichte $D^{25}/_4$ der Lösungen:			
1	0	0.9971	1.056	1.002	—	1.0810
2	4,4	.9946	.058	.002	0.9973	.080
3	96,8	.9908	.237	.116	.9063	0.9374
4	100	.884	.113	.011	.9011	.9097
			Innere Reibung:			
1	0	1	1.03	1.00	—	1.06
4	100	0.53	0.72	0.60	0.54	0.54

Tabelle 7:

Löslichkeitsbeeinflussung in den Systemen: Wasser-Hg-Salz-Essigester (in mmol pro 10 ccm)

	4%iger Ester. (I. d. Lösgn. stets: 0.005 Mol E + 0,5 Mol W)		96,8%iger Ester. (I. d. Lösgn.: 0.09 Mol E + 0.015 Mol W)	
	S—s	$\frac{S-s}{s}$	S—s	$\frac{S-s}{s}$
$HgCl_2$	− 0.3	− 0.15	+ 6.2	+ 0.7
$HgBr_2$	− 0.2	− 0.5	+ 3.7	+ 1.0
HgJ_2	− 0.02	− 0.8	+ 0.2	+ 0.8
$Hg(CN)_2$	+ 0.1	+ 0.03	+ 0.2 (1,0 Mol E + 0,02 Mol W)	+ 0.3

[1]) D. i. fast estergesättigtes Wasser.

[2]) D. i. fast wassergesättigter Ester.

Tabelle 8.

Löslichkeit der Bernsteinsäure in Methylalkohol-wassergemischen bei 25° (ausgedrückt in g pro 10 ccm der Lösung)

No.	% Alc.	als freie Säure:	als Methylester:	zus.:
1	0	0,7937	—	0,7937
3	10,6	1,15	0,45	1,60
5	30,8	1,94	1,58	3,52
6	37,2	2,04	1,87	3,91
7	47,1	2,15	2,31	4,46
8	64,0	2,19	2,93	5,12
9	78,0	2,16	2,68	4,84
12	100	1,534	0,922	2,456

Aufbewahrungsflasche für Methylalkohol (s. S. 23)

In a: P_2O_5; in b: Natronkalk; bei c: Korkstopfen, mit Kollodium abgedichtet; bei d: Klemmschraube.

Der Hals der Flasche und die Bürette sind durch einen Bügel aus starkem Eisenblech miteinander verbunden.

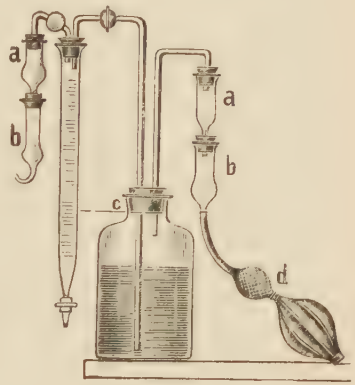


Tabelle 9.

Löslichkeit der Kalium-Halogenide in Waser-Methylalkohol-Gemischen (ausgedrückt in g pro 100 ccm Lösung) bei 25°

No.	% Alc.	D 25/4 abs.	KCl	KBr	KJ
1	0	0,9971	31,13	56,08	102,98
3	10,6	,9791	24,53	46,35	92,22
5	30,8	,9483	13,68	29,99	71,60
7	47,1	,9186	7,63	19,31	55,62
8	64,0	,8827	3,44	10,41	40,43
9	78,0	,8494	1,53	5,28	28,03
10	89,9	,8184	0,74	2,74	18,79
12	100	,7900	0,425	1,70	13,26
		(,7882)			

Tabelle 10.

Systeme: Wasser-KCl-Metylalkohol bei 25° C.

No.	Lösungsmittel Mole % Alc.	A:W	η	Z	D 25/4	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	Zusammensetzung von 100 ccm Lösung Mol A	Mol W	mmol s	mmol S	Löslichkeitsbeeinflussung S−s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	—	1	1.097	1.1782	3837	92,0	—	4.81	—	417,4	—	—
3	10,6	1:15	1,29	.32	.1254	2518	76,6	0.29	.37	379	329	—50	—0.13
5	30,8 37,2	1:4 **1:3**	1,72 **1,77**	.71	.0329	1049	57,2	.86	3.44	301	183	—118	—0.39
7	47,1	1:2	1,73	**.76**	.9679	498	48,7	1.3	2.6	230	102	**—128**	—0.56
8	64,0	1:1	1,47	.54	.9064	200	**46,4**	1.7	1.7	155	46,1	—109	—0.70
9	78,0	2:1	1,18	.23	.8607	102	49,8	2.06	1.03	94,1	20,6	—73,5	**—0,78**
10	89,9	5:1	0,90	0.929	.8242	54,5	55,2	2.3	0.46	45,1	9,9	—35	**—0,78**
12	100	—	0,65 0,63	0.677	.79365	36,8	64,5	2.46	—	—	5,7	—	—

Besondere Angaben über die Endglieder (die Dichte auf den leeren Raum bezogen):
D 25/4 in H_2O KCl: 1,1780 KBr: 1,3793 KJ: 1,7204
„ in abs. Meth.-Alc.: 0,79390 0,80493 0,90187

Tabelle 11.

Systeme: Wasser-KBr-Methylalkohol bei 25°.

No.	Lösungsmittel			Z	D 25|4	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	Zusammensetz. v. 100 ccm Lösg.				Löslichkeitsbeeinflussung	
		Mole						Mole		mmol		S—s	$\frac{S-s}{s}$
	% Alc.	A : W	η					A	W	s	S		
1	0	—	1	1.062	1.3797	4297	91,3	—	4.55	—	471	—	—
3	10,6	1:15	1.29	.25	.300	(2650)	(68,1)	0.28	4.15	431	389	—42	—0.10
5	30,8	1:4	.72	.60	.159	1500	59,6	0.82	3.30	347	252	—95	—0.27
6	37,2	**1:3**	**.77**										
7	47,1	1:2	.73	**.71**	.058	821,4	50,7	1.27	2.54	271	162	**—109**	—0.40
8	64,0	1:1	.47	.58	0.9801	409,8	**46,8**	1.75	1.75	191	87	—104	—0.54
9	78,0	2:1	.18	.26	.8906	212,6	48,0	2.04	1.02	117	44	—73	**—0.62**
10	89,9	5:1	0.90	0.959	.8411	120	52,1	2.28	0.46	60	23	—37	**—0.62**
12	100	—	0.65 0.63	.697	.8047	82,5	57,9	2.46	—	—	14,2	—	—

Tabelle 12.

Systeme: Wasser-KJ-Methylalkohol bei 25°

No.	Lösungsmittel			Z	D 25/4	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	Zusammstz. v. 100 ccm Lösg.				Löslichkeitsbeeinflussung	
		Mole						Mole		mmol			
	% Alc.	A : W	η					A	W	s	S	S − s	$\frac{S-s}{s}$
1	0	—	1	1,193	1.7213	4812	77,6	—	3.84	—	620	—	—
3	10,6	1:15	1,29	.32	.634	3845	69,8	0.24	3.53	578	555	—23	—0.04
5	30,8 37,2	1:4 **1:3**	.72 **1,77**	.54	.460	2476	57,5	0.71	2.86	486	431	—55	—0.11
7	47,1	1:2	.73	**.64**	.325	1700	50,8	1.13	2.26	402	335	**—67**	—0.17
8	64,0	1:1	.77	.60	.185	1125	46,2	1.56	1.56	304	243	—61	—0.20
9	78,0	2:1	.18	.40	.066	751—66	44,5—45,4	1.92	0.96	218	169	—49	—0.23
10	89,9	5:1	0,90	.14	0.9700	505	**44,6**	2.20	0.44	144	113	—31	—0.21
12	100	—	0,63	0.872	.9018	368	46,1	2.40	—	—	80	—	—

Tabelle 13.

Systeme: Wasser-KCl-Aethylalkohol bei 14,5° (Bodländer).

No.	Alk.	W.	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
1	—	4,9	—	390	—	—	
2	0,06	4,8	380	360	—20	—0,05	
3	,11	4,7	372	331	—41	—0,1	
4	,23	4,4	353	276	—77	—0,2	
5	,34	4,2	334	232	—102	—0,3	
6	,45	3,9	313	192	—121	—0,4	
7	,53	3,7	298	178	—120	—0,4	
8	,88	2,8	223	85	**—138**	—0,6	A:W = 1:3
9	1,1	2,3	180	51	—129	—0,7	„ „ = 1:2
10	1,5	0,9	69	4,0	—65	—0,9	

Tabelle 14.

Systeme: Wasser-NaCl-Aethylalkohol bei 13° (Bodländer).

1	—	4,9	—	609	—	—	
2	0,26	4,4	478	398	—80	—0,2	
3	,35	4,2	455	356	—99	—0,2	
4	,42	4,0	435	322	—113	—0,3	
5	,54	3,7	401	277	—124	—0,3	
6	,68	3,2	353	216	—137	—0,4	
7	,88	2,7	300	156	**—144**	—0,5	A:W = 1:3
8	1,1	2,1	235	101	—134	—0,6	„ „ = 1:2
9	1,3	1,6	179	59	—120	—0,7	
10	1,4	1,2	132	26	—106	—0,8	
11	1,6	0,6	69	9	— 60	—0,9	

Tabelle 15.

Systeme: Glycerin-KCl-Wasser bei 25° (Knoch).

No.	% Gl.	Gl.	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
1	0	—	4,8	—	424	—	—	
2	13,3	0,13	4,3	394	383	—11	—0,03	
3	26,0	,27	3,9	365	339	—26	—0,07	
4	45,4	,50	3,1	313	271	—42	—0,13	
5	**54,2**	**,61**	**2,6**	286	238	**—48**	**—0,17**	G:W = 1:4
6	83,8	1,0	1,0	180	149	—31	**—0,17**	G:W = 1:1
7	100	1,3	—	—	111	—	—	

Tabelle 16.

Systeme: Glycerin-KBr-Wasser bei 25° (Knoch).

No.	% Gl.	Gl.	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
1	0	—	4,5	—	481	—	—	
2	13,2	0,12	4,1	452	444	—8	—0,02	
3	26,0	,25	3,6	425	404	—21	—0,05	
4	45,4	,47	2,9	376	340	—36	—0,09	
5	**54,2**	**,58**	**2,5**	349	310	**—39**	**—0,11**	G:W = 1:4
6	83,8	1,0	1,0	243	219	—24	**—0,10**	G:W = 1:1
7	100	1,2	—	—	173	—	—	

Tabelle 17.

Systeme: Glycerin-NaCl-Wasser bei 25° (Knoch).

No.	% Gl.	Gl.	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
1	0	—	4,9	—	546	—	—	
2	13,3	0,12	4,4	509	501	—8	—0,02	
3	26,0	,27	3,9	472	448	—24	—0,05	
4	45,4	,50	3,1	408	370	—38	—0,09	
5	**54,2**	**,62**	**2,7**	376	334	**—42**	**—0,11**	G:W = 1:4
6	83,8	1,0	1,0	248	221	—27	**—0,11**	G:W = 1:1
7	100	1,3	—	—	167	—	—	

Tabelle 18.

Systeme: Glycerin-NH_4Cl-Wasser bei 25° (Knoch).

No.	% Gl.	Gl.	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
1	9	—	4,3	—	585	—	—	
2	13,3	0,12	3,9	554	545	—9	—0,02	
3	26,0	,24	3,5	521	503	—18	—0,04	
4	45,4	,45	2,8	464	434	—30	—0,06	
5	**54,2**	**,56**	**2,4**	433	403	**—30**	**—0,068**	G:W=1:4
6	83,8	,97	0,96	310	291	—20	**—0,063**	G:W=1:1
7	100	1,2	—	—	228	—	—	

Tabelle 19.

Systeme: Wasser-$(NH_4)_2SO_4$-Aethylalkohol bei 15° (Bodländer).

No.	A	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
Untere Schichten:							
1	—	4,0	—	400	—	—	
2	0,19	3,8	383	307	—76	—0,19	
4	0,25	3,7	378	287	—91	—0,24	
Obere Schichten:							
6	0,9	2,7	272	41	**—231**	—0,85	A:W = 1:3
9	1,0	2,5	256	34	—222	—0,87	
10	1,1	2,0	206	12	—194	—0,94	A:W = 1:2
11	1,4	1,4	138	2	—136	—0,99	
13	1,7	0,3	31	0	— 31	—1	A:W = 6:1

Tabelle 20.

Systeme: Glycerin-Jod-Wasser bei 25° (Knoch).

No.	% Gl.	G.	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
1	0	—	5,5	—	0,24	—	—	
2	7,15	0,08	5,3	0,79	0,27	—0,52	—0,66	
3	20,4	,23	4,6	1,8	0,38	—1,5	—0,79	
4	31,6	**,37**	**4,1**	2,8	0,49	—2,3	**—0,82**	G:W=1:1 1
5	41,0	,49	3,6	3,6	0,69	—2,9	—0,81	
6	48,7	,59	3,2	4,4	1,1	—3,3	—0,7	
7	69,2	,88	2,0	6,3	2,2	—4,1	—0,6	G:W=1:2
8	100	1,4	—	—	9,7	—	—	

Tabelle 21.

Systeme: Glycerin-Bernsteinsäure-Wasser bei 25° (Knoch).

No.	% Gl.	G.	W	s	S	S—s	$\frac{S-s}{s}$	
1	0	—	5,2	—	66,7	—	—	
2	7,15	0,08	5,0	63,6	64,1	— 0,5	—0,01	
3	20,4	,22	4,4	56,6	59,1	— 2,5	—0,04	
4	31,6	,35	3,9	50,6	54,8	— 4,2	—0,09	
5	41,0	,47	3,4	45,2	52,9	— 7,7	—0,17	
6	48,7	,57	3,1	40,5	49,9	— 9,4	—0,23	
7	69,2	,85	1,9	27,0	44,2	—17,2	—0,64	G:W = 1:2
8	100	1,3	—	—	37,3	—	—	

Lebenslauf

Ich bin der Sohn des im Jahre 1893 verstorbenen Fabrikbesitzers zu Eichberg, Kreis Bunzlau, Herrn Heinrich Hermann Anders und seiner Ehefrau Helene, geb. Sommer. Geboren am 29. November 1882, evangelischen Bekenntnisses, besuchte ich von Ostern 1888 ab die Volksschule meines Heimatsdorfes, bezog Ostern 1892 das Kgl. humanistische Gymnasium zu Bunzlau und erlangte dort Ostern 1901 das Zeugnis der Reife. Darauf studierte ich zunächst Jura und Nationalökonomie, zuerst in Freiburg im Breisgau, dann in Berlin; von Ostern 1903 ab jedoch widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Kgl. Universität zu Breslau. Am 8. Mai 1905 bestand ich die Verbandsprüfungen; am 11. Januar 1908 das Examen rigorosum.

Zur Zeit genüge ich in Glogau meiner militärischen Dienstpflicht.

Ich hörte in Breslau bei den Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, † Freudenthal, Herz, Hintze, Kückenthal, Kühnemann, Ladenburg, Lummer, O. J. Meyer, J. Meyer, Milch, Partsch, B. Riesenfeld, Sachs, Sackur, Schäfer, Sombart, von Wenckstern, Wolf.

Ihnen allen schulde ich vielen Dank.

Hans Gerhard Anders.

Thesen

1. Die Weiterentwicklung der Valenzlehre ist eine der wichtigsten Aufgaben der modernen Chemie.
2. Die physikalische Lösungstheorie bedarf einer Ergänzung durch chemische Beziehungen.
3. Die kolloïdalen Lösungen stellen einen Übergang zwischen den eigentlichen Lösungen und den eigentlichen Suspensionen dar.